

## Resumen

Este proyecto consiste en utilizar el software comercial COMSOL MULTIPHYSICS 3.2. con el fin de simular tres modelos de un reactor de hidrogenación de aceite de girasol formando parte de los procesos de fabricación de las margarinas.

Esta reacción se lleva a una presión de 200 bares, con un rango de temperatura de entrada de 170°C-200°C, en medio supercrítico, utilizando un catalizador de paladio sobre carbono activado a 2% en un reactor catalítico de lecho fijo.

Este estudio consiste en definir los diferentes modelos de reactores en fase pseudo homogenea para simular la reacción en modos isotérmico y adiabático.

Se hace una comparación con los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio antes de llevar las simulaciones al nivel industrial y concluir sobre la calidad del producto.

El producto debe estar de acuerdo con la legislación de la Unión Europea sobre el contenido de las margarinas en ácido trans y en ácido saturado.

En conclusión, se evalúa el impacte ambiental del proceso correspondiente al modelo así que a su modo de funcionamiento adecuados para una utilización industrial.





# Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>3</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
<b>2 GENERALIDADES SOBRE LA MARGARINA Y LA HIDROGENACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL</b>	<b>9</b>
2.1 La margarina .....	9
2.1.1 Naturaleza de la margarina .....	9
2.1.2 Obtención de margarina.....	10
2.1.3 Los ácidos grasos.....	10
2.1.4 Ventajas del uso de la margarina sobre la mantequilla.....	11
2.2 Hidrogenación del aceite de girasol.....	13
2.2.1 Hidrogenación del aceite de girasol.....	13
2.2.2 Hidrogenación de aceite por el proceso convencional.....	13
2.2.3 Hidrogenación de aceite en medio supercrítico .....	14
<b>3 CARACTERÍSTICAS DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN EN MEDIO SUPERCRÍTICO</b>	<b>16</b>
3.1 Características de la mezcla reaccionando .....	16
3.1.1 El solvente supercrítico .....	16
3.1.2 Condición de fase única .....	17
3.1.3 Características de la mezcla .....	18
3.2 Características del catalizador .....	19
3.3 Cinética de la reacción .....	20
3.3.1 Esquema cinético .....	20
3.3.2 Ecuaciones de cinética.....	20
3.3.3 Valores de las constantes de cinética.....	21
3.3.4 Velocidad de reacción por componente .....	22
3.4 Entalpía de la reacción.....	23
3.5 Seguimiento de la reacción.....	24
<b>4 MODELOS DE REACTORES SIMULADOS</b>	<b>26</b>
4.1 Modelo de reactores catalíticos de lecho fijo en fase pseudo homogénea ..	26
4.2 Ecuaciones de balances generales para los modelos .....	27
4.2.1 Balance de materia.....	27
4.2.2 Balance de energía .....	28



4.3	Modelo del reactor pistón.....	29
4.3.1	Balance de materia .....	29
4.3.2	Balance de energía .....	30
4.3.3	Condiciones al contorno.....	30
4.4	Modelo con dispersión axial y radial : lecho fijo.....	31
4.4.1	Balance de materia .....	31
4.4.2	Balance de energía .....	31
4.4.3	Condiciones al contorno.....	32
4.4.4	Determinación de los coeficientes de dispersión de materia y de energía .....	33
4.5	Modelo de mezcla perfecta.....	36
4.5.1	Balance de materia .....	36
4.5.2	Balance de energía .....	36
4.5.3	Condiciones al contorno.....	37
<b>5</b>	<b>MÉTODO DE RESOLUCIÓN CON COMSOL MUTLIPHYCIS 3.2. _____</b>	<b>38</b>
5.1	Dinámica de fluidos computacional (CFD) .....	38
5.2	Método de elementos finitos .....	39
5.3	Acerca de COMSOL MULTIPHYSICS 3.2.....	39
5.3.1	Presentación del software.....	39
5.3.2	Módulo de ingeniería química.....	39
5.4	Etapas para una simulación con COMSOL MULTIPHYSICS .....	40
5.4.1	Selección del modelo .....	40
5.4.2	Geometría.....	41
5.4.3	Ecuaciones .....	42
5.4.4	Condiciones de contorno y condiciones iniciales .....	43
5.4.5	Propiedades físicas, ecuaciones y constantes.....	45
5.4.6	Mallado y refinado .....	48
5.4.7	Simulación: tipo de resolución .....	51
5.4.8	Visualización de los resultados.....	51
<b>6</b>	<b>SIMULACIONES _____</b>	<b>52</b>
6.1	Diagrama de Simulaciones.....	52
6.2	Los diferentes modelos.....	54
6.3	Perfiles generales de concentraciones dentro del reactor .....	55
<b>7</b>	<b>RESULTADOS _____</b>	<b>56</b>
7.1	Comparación de los perfiles en modo isotérmico con los puntos experimentales.....	56
7.2	Comparación de los perfiles en modo adiabático con los puntos experimentales.....	59



7.3	Resultados cuantitativos de las simulaciones .....	62
7.4	Comparación de los elementos de diseño entre los diferentes reactores ....	64
7.4.1	Longitud del reactor .....	64
7.4.2	Incremento de temperatura dentro del reactor .....	66
<b>8</b>	<b>PRESUPUESTO .....</b>	<b>67</b>
8.1	Cálculo de la inversión .....	68
8.1.1	Coste de Equipos .....	68
8.1.2	Coste de Constitución de la empresa .....	69
8.1.3	Coste de Materiales.....	69
8.1.4	Coste de Servicios.....	70
8.1.5	Coste de Personal .....	70
8.1.6	Factores complementarios .....	71
8.1.7	Evolución de los gastos.....	71
8.2	Ingresos generados .....	72
8.3	Balance económico.....	74
8.4	Cálculo estimativo del coste de este proyecto.....	75
<b>9</b>	<b>IMPACTE SOBRE EL MEDIO AMBIENTE .....</b>	<b>76</b>
9.1	Introducción.....	76
9.2	Características ambientales del proyecto.....	76
9.3	Valoración de impactos.....	77
	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>79</b>
	<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>81</b>
<b>10</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>83</b>
10.1	Referencias bibliográficas .....	83
10.2	Bibliografía complementaria .....	84
	<b>ANEXO A COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA Y DETERMINACIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS .....</b>	<b>85</b>
A.1	Componentes de la mezcla.....	85
A.2	Determinación de las propiedades físico químicas de la mezcla.....	87
A.2.1.	Determinación de las propiedades de los componentes puros.....	87
A.2.2.	Determinación del coeficiente de compresibilidad de la mezcla.....	89
A.2.3.	Determinación de la densidad de la mezcla.....	90
A.2.4	Determinación de la viscosidad y de la capacidad calorífica de la mezcla.....	91





# 1 Introducción

La margarina es un producto alimentario que ve su notoriedad y su consumo creciendo debido a sus características saludables. Hoy, los consumidores son cada día más preocupados por consumir productos saludables. La margarina constituye el producto de reemplazo de la mantequilla por su pobreza ácidos grasos saturados y ácidos trans. Estos últimos son producidos durante la etapa de hidrogenación del aceite, de este modo se hacen estudios para concebir procesos que llevarían a productos todavía más saludables. Se hicieron experiencias al nivel de laboratorio que permitieron conocer las características cinéticas de esta reacción.

El presente estudio consiste en llevar simulaciones de la reacción de hidrogenación de aceite de girasol en un reactor industrial mediante el software comercial COMSOL MULTIPHYSICS 3.2. que ofrece la posibilidad de resolver las ecuaciones de balances correspondiendo a una reacción química.

De este modo, podremos concluir sobre el tipo de reactor adecuado así que su modo de funcionamiento en cuanto a la calidad del producto obtenido.







## 2 Generalidades sobre la margarina y la hidrogenación de aceite de girasol

### 2.1 La margarina

#### 2.1.1 Naturaleza de la margarina

Según la Reglamentación Técnico-Sanitaria, “la margarina es el alimento extensible, en forma de emulsión líquida o plástica, usualmente de tipo agua-aceite, obtenido principalmente a partir de grasas y aceites comestibles que no procedan fundamentalmente de la leche” con un porcentaje mínimo de materia grasa del 80% y un contenido máximo de agua del 16%”[1],[2]. Existen tres tipos de margarina según el origen de las grasas que la forman: las margarinas vegetales, animales y mixtas. Las últimas provienen de una mezcla de grasas animal y vegetal.

Así, la margarina está principalmente constituida por grasa. A continuación, presentamos una tabla dando el valor nutricional de una margarina que es una buena fuente de vitaminas A y E.

Información para 100 g de alimento		
Calorías	746.7	Kcal
Proteínas	0.2	g
Lípidos	80.3	g
Glúcidos	0.2	g
Agua	18.1	g
Sodio	119	mg
$\beta$ -Caroteno	570	$\mu$ g
Vitamina A	1100	$\mu$ g
Vitamina E	50	mg

Tabla 2.1. Información nutricional de una margarina vegetal de girasol para untar.[3]



### 2.1.2 Obtención de margarina

La fabricación de margarina consiste en mezclar y homogeneizar el aceite previamente refinado con el agua y los aditivos. Sigue una etapa de enfriamiento y de cristalización. En la Figura 2.1 presentamos las fases de producción de la margarina en una planta industrial:

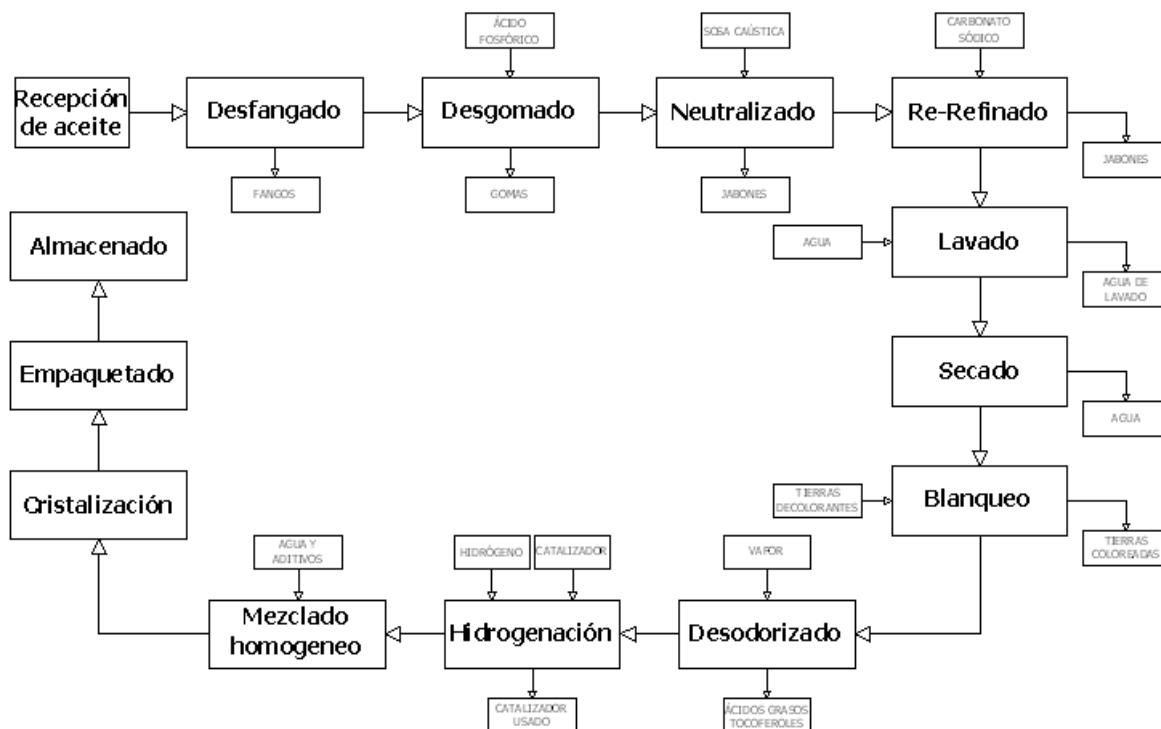


Figura 2.1 Etapas de la producción industrial de margarina. [2]

La última fase del refinado del aceite es la hidrogenación de aceite, cuyo producto constituye la fase grasa de la margarina. Esta reacción es el objeto del presente estudio. Los componentes que intervienen en esta reacción son los ácidos grasos.

### 2.1.3 Los ácidos grasos

Los aceites y las grasas comestibles se componen principalmente de triglicéridos (ésteres de 3 ácidos grasos monocarboxílicos y glicerol, Figura 2.2). Así, los ácidos grasos se encuentran con varias formas isómeras [6]. Los ácidos grasos saturados se caracterizan con la ausencia de doble enlace en su cadena, mientras que los ácidos grasos insaturados se caracterizan por la presencia de dobles enlaces en su cadena y así se encuentran con dos tipos de isómeros: de posición y



geométricos. La isomerización geométrica hace referencia a la posición de los grupos cis y trans, Figura 2.3. En el caso de un isómero trans, el doble enlace bloquea la rotación de la molécula.

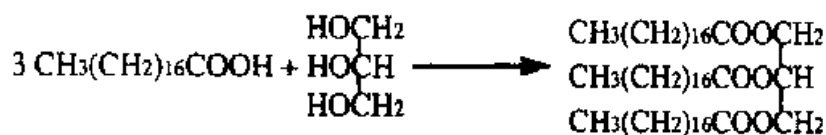


Figura 2.2 Composición de los triglyceridos. Caso del triesteárico [7]

En la naturaleza, los ácidos grasos se encuentran con mas frecuencia en la forma cis, mientras que los isómeros trans son prácticamente inexistentes en los aceites y las grasas que no son refinadas. Estos isómeros trans están creados durante las reacciones químicas, como la oxidación que interviene durante la extracción, el refinado, el almacenamiento o en la hidrogenación.

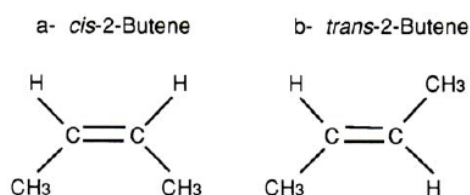


Figura 2.3 Isómeros cis y trans. [7]

Los efectos de ácidos trans en los aceites y grasas aumentan las deficiencias en ácidos grasos esenciales, tienen propiedades semejantes a las de los ácidos grasos saturados (como las propiedades artrogénicas), pueden aumentar el peso de los riñones y el nivel de lípidos en el hígado y disminuyen el contenido de ácido araquidónico y que son fácilmente absorbidos y metabolizados [6]. Los ácidos grasos saturados provocan una elevación del nivel de colesterol en los consumidores [8].

#### 2.1.4 Ventajas del uso de la margarina sobre la mantequilla

La principal ventaja del consumo de margarina reside en los beneficios que aporta para la salud. Los estudios realizados sobre este tema han concluido que está teniendo lugar un aumento de colesterol en las poblaciones que consumen preferentemente mantequilla. Este hecho puede ser atenuado por el consumo de margarina, ya que se ha comprobado que el consumo de ésta en la población mundial está relacionado con la disminución del consumo de mantequilla. Además, la margarina



tiene un precio inferior a la mantequilla, lo que acelera esta tendencia. A continuación, presentamos un gráfico describiendo la evolución del consumo de margarina y mantequilla en los Estados Unidos:

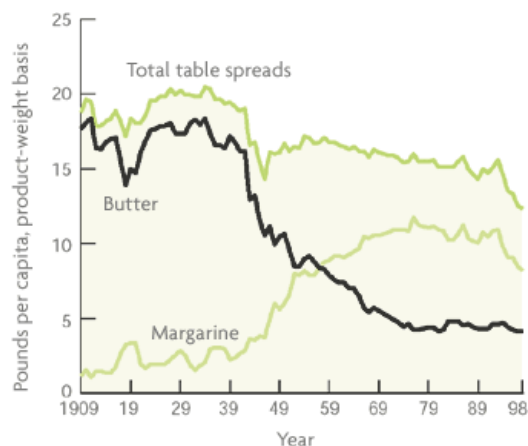


Figura 2.4 Evolución del consumo de margarina y mantequilla en los estados unidos. [5]

Los componentes de la margarina y la mantequilla que provocan una elevación del nivel de colesterol como los ácidos grasos trans y los ácidos grasos saturados no están presentes en las mismas cantidades para los dos productos. La Tabla 2.2 muestra las diferencias en ambos productos:

	Mantequilla	Margarina
Grasa saturada (%)	62	18-20
Grasa [trans] (%)	1-7	0-18
Saturada y [trans] (%)	63-69	18-38
Colesterol	62	0

Tabla 2.2. Comparación de las composiciones en grasa entre la mantequilla y la margarina. [4]

En el caso de la margarina procedente de aceite vegetal, los ácidos grasos trans y saturados ya forman parte del aceite de origen, pero también se forman por la reacción de hidrogenación del aceite. Así, la reacción de hidrogenación del aceite es una fase muy importante de la fabricación de la margarina ya que fija de una cierta manera el grado de calidad del producto en términos de salud.

Dinamarca es el único país en el mundo donde el ministerio de la salud limitó el contenido de trans en las grasas alimentarias a 2% en peso [7].



## 2.2 Hidrogenación del aceite de girasol

### 2.2.1 Hidrogenación del aceite de girasol

En el caso de los aceites, la reacción de hidrogenación (Figura 2.5.) consiste en saturar los dobles enlaces de los ácidos grasos en presencia de un metal que cataliza la reacción [6]. Esta operación provoca una elevación del punto de fusión del aceite, es decir su endurecimiento.

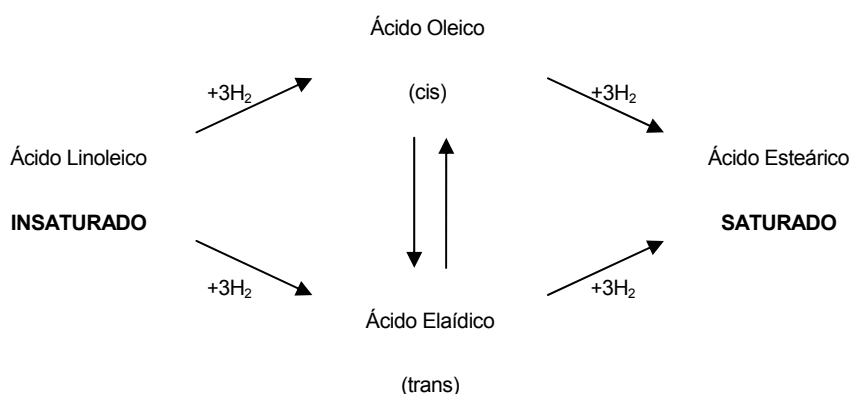


Figura 2.5 Hidrogenación de aceite de girasol

Como está mencionado en el párrafo 2.1.3, los ácidos saturados como los ácidos trans son perjudiciales para la salud. Los factores que intervienen en esta reacción son el solvente, el catalizador y el reactor con sus condiciones de funcionamiento. A continuación, describimos dos maneras de llevar esta reacción: el proceso convencional que está utilizado al nivel industrial y el proceso en medio supercrítico que todavía existe solamente al nivel de laboratorio.

### 2.2.2 Hidrogenación de aceite por el proceso convencional

Este proceso consiste en llevar la reacción de hidrogenación en trifásico: el sólido (catalizador), el solvente (líquido) y el hidrogeno (gas). El reactor a utilizar debe ser un reactor discontinuo agitado, aunque a menor escala se puede usar también en continuo. Como catalizador se suele utilizar níquel. La reacción de hidrogenación de aceites vegetales se desarrolla a temperaturas entre  $127^{\circ}\text{C}$  y  $190^{\circ}\text{C}$  a presiones comprendidas entre 0.5 y 5 bar [6], [7]. La presencia de estas diferentes fases físicas conduce a resistencias físicas al transporte de materia, de modo que se forman perfiles de concentraciones como lo muestra la Figura 2.6.

Dado que la reacción tiene lugar solamente cuando el hidrogeno está en contacto con el aceite y cuando los dos son absorbidos en la superficie del catalizador, la pobre solubilidad del hidrogeno en el aceite conduce a reacciones lentas. En consecuencia, se pueden encontrar en el mercado aceites parcialmente hidrogenados con un contenido en ácidos grasos trans de 30-40% [7].



### 2.2.3 Hidrogenación de aceite en medio supercrítico

Este proceso consiste en llevar la reacción de hidrogenación en medio difásico: el sólido (el catalizador) y el fluido supercrítico (mezcla del aceite con el solvente y el hidrógeno). A nivel de laboratorio se debe utilizar para esta reacción un reactor continuo, con propano como solvente y el catalizador es de paladio sobre carbono a 2%. El rango de temperatura para la hidrogenación de aceites vegetales es 170-200°C y la presión se mantiene a 200 bar [7].

La eliminación de las fases gas y líquido conduce a la anulación de la resistencia física al transporte de materia correspondiente. Así, se forman perfiles de concentraciones como muestra la figura siguiente:

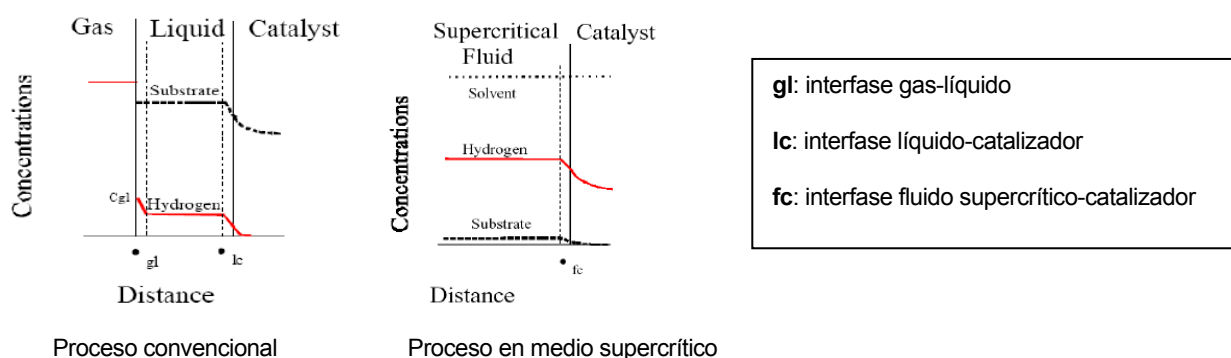


Figura 2.6 Comparación de los perfiles de concentraciones entre el proceso convencional y el proceso en medio supercrítico [7].

Gracias a la solubilidad del hidrógeno en el aceite, podemos disminuir de manera considerable la cantidad de ácidos grasos trans en los aceites hidrogenados (Tabla 2.3).



**Comparison of Experimental Hydrogenated Soybean Oils<sup>a</sup> vs. Conventional Margarine and Shortening Basestocks**

	Margarine basestock (D.P. 32–39°C)		Shortening basestock (D.P. 45–52°C)	
	Conventional	Experimental	Conventional	Experimental
%18:0	6–9	7–11	11–13	13–24
% <i>Trans</i>	11–30	1–3	15–20	3–8
IV	90–110	108–114	85–90	88–102

<sup>a</sup>Experimental conditions: 120°C, 0.02 wt% Ni catalyst, 250 psi H<sub>2</sub>, 250 psi CO<sub>2</sub>. D.P. dropping point; see Table 1 for other abbreviations.

Tabla 2.3 Comparación entre el proceso convencional y el proceso en medio supercrítico [9]

Las conclusiones que muestran las ventajas del proceso en medio supercrítico ante del proceso convencional justifican los esfuerzos peculiares a la concepción y elaboración de plantas industriales.



### 3 Características de la reacción de hidrogenación en medio supercrítico

#### 3.1 Características de la mezcla reaccionando

##### 3.1.1 El solvente supercrítico

La materia es caracterizada por su estado líquido, gas o sólido. Cada de estos estados están separados por curvas de equilibrio en el diagrama de presión temperatura. Las tres curvas se unen en un punto triple dónde el fluido existe en los tres estados simultáneamente. Las fases líquida y gas están separadas por la curva de vaporización que se termina en el punto crítico así caracterizado por su presión  $P_c$  y su temperatura  $T_c$ . Cuando la presión y la temperatura de este fluido superan la presión crítica y la temperatura crítica es supercrítico.

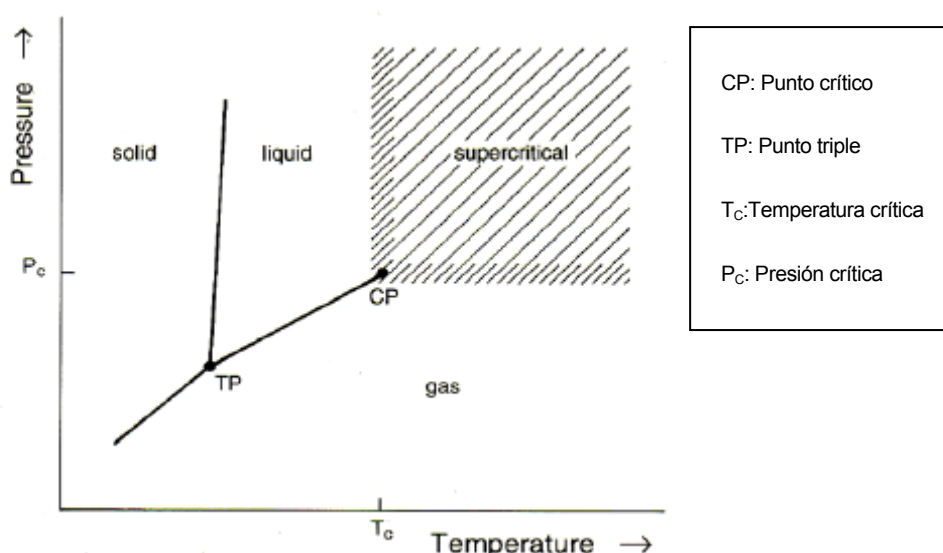


Figura 3.1 Definición del estado supercrítico para un componente puro [10].

Las propiedades del fluido en estado supercrítico son diferentes de las del líquido y del gas y es muy fácil modificar de manera importante su densidad y correlativamente su poder solvente modificando su presión y/o su temperatura. Estas propiedades hacen de los fluidos supercríticos unos solventes con “una geometría variable”: son solventes excelentes en condiciones supercríticas y muy malos en el estado de gas comprimidos. En nuestro caso, utilizaremos propano como solvente.





### 3.1.2 Condición de fase única

Se calculan los diagramas de equilibrio de las tres sustancias aceite, hidrogeno y solvente que permiten conocer las condiciones de temperatura y de presión en las que las tres sustancias coexisten en una fase supercrítica única.

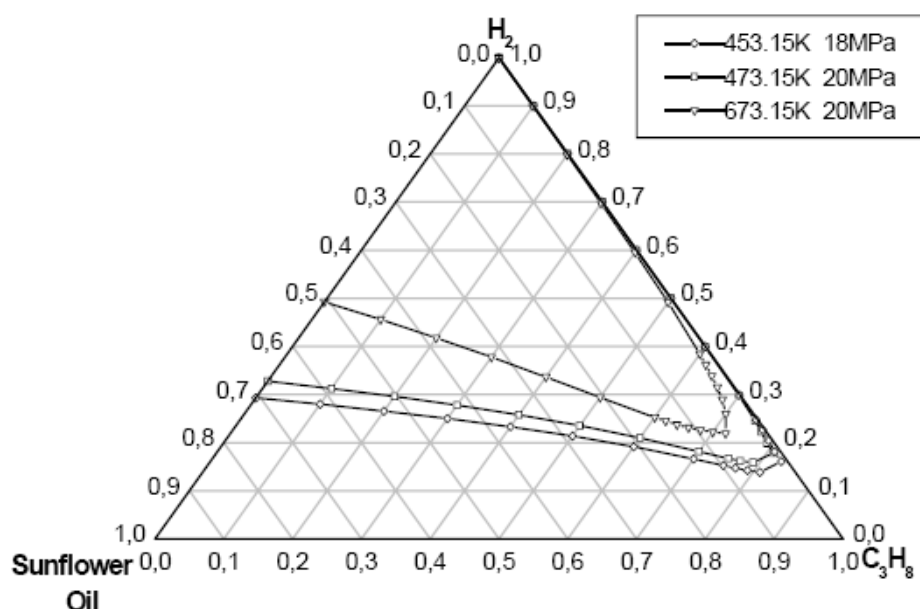


Figura 3.2 Diagrama de equilibrio del aceite de girasol con el hidrogeno y el propano [7]

Podemos así determinar las condiciones de operación del reactor así como la composición de la mezcla a la entrada del mismo.

Variables		Rango de operación
Temperatura (K)		443.15-473.15
Presión (Mpa)		20
Composición de entrada mol %	Aceite de girasol	1
	Hidrogeno	4
	Propano	95

Tabla 3.1 Condiciones de reacción y de alimentación al proceso supercrítico

Estas condiciones nos aseguran la fase única de la mezcla reaccionando dentro del reactor. Las tres simulaciones que se hacen difieren en sus temperaturas de entrada, que son las siguientes: 170 °C (443.15 K), 185°C (458.15 K) y 200°C (473.15 K ).



### 3.1.3 Características de la mezcla

Para conocer la composición del aceite, se hacen cromatografías en fases líquidas y gas. No se conoce directamente la composición en triglicéridos ya que los análisis destruyen las moléculas para formar los metilesteres (FAME'S) correspondiendo a los ácidos grasos que forman parte de los triglicéridos. Como lo veremos a continuación, tenemos la cinética tomando en cuenta los FAME'S. Así, la composición de la mezcla dentro del reactor será la composición correspondiendo a los FAME'S, Tabla 3.2. Cuando se trata de calcular las características de la mezcla como la densidad, haremos la aproximación que los triglicéridos son puros.

		Entrada	Reacción	Salida
Realidad		Triglicéridos	Triglicéridos	Triglicéridos T
Análisis de laboratorio	ANÁLISIS	FAME'S (composición)	x	FAME'S (composición)
modelo matemático	MODELO cinético	x	FAME'S	x
Simulación	ANÁLISIS	FAME'S (composición)	Triglicéridos puros / Propano (propiedades físicas)	FAME'S (composición)
	MODELO cinético	x	FAME'S (composición)	x

Tabla 3.2 Descripción del aceite durante la hidrogenación

Las cromatografías nos dan la composición del aceite de girasol en FAME'S (Tabla 3.3). Se añade a la lista de los compuestos un compuesto que llamamos "X" al cual asignamos las mismas propiedades que el ácido Oleico. Este componente tiene como objeto completar las informaciones dadas por los análisis [7] y hacer que la suma de las fracciones másicas dentro del aceite sea de 1.

Fuente le la información		Nombre del componente	Notación	Fracción másica de FAME'S (% en peso)	Fracción molar a la entrada de FAME'S (mol/mol <sub>total</sub> )
Análisis	Ácidos grasos del aceite	Linoleico	L	65.48	$6.23 \cdot 10^{-3}$
		Oleico	O	22.23	$2.20 \cdot 10^{-3}$
		Elaidico	E	0	0
		Esteárico	S	4.32	$4.25 \cdot 10^{-4}$
		Linolénico	Ln	0.5	$5.02 \cdot 10^{-5}$
		Palmitico	Pal	6.6	$7.16 \cdot 10^{-4}$
añadido		no conocido	X	3.83	$3.83 \cdot 10^{-4}$
Equilibrios	Solvente	Propano			0.95
	Hidrogeno	Hidrogeno			0.04

Tabla 3.3 Composición del aceite de girasol y de la mezcla a la entrada del reactor

Los detalles de la descripción de la mezcla están presentados en el **ANEXO A**.



Como está indicado en la Tabla 3.2, dentro del reactor, la mezcla aceite-hidrogeno-propano se asimila a una mezcla [triglicéridos puros – hidrogeno – propano]. Esto nos permite calcular las propiedades físico químicas de la mezcla como el factor de compresibilidad  $Z$  a partir de las características de cada componente puro, haciendo intervenir leyes de mezcla [10]. Para calcular la viscosidad así que la capacidad calorífica, consideramos que la mezcla está únicamente compuesta de propano. (**ANEXO A**).

Las experiencias realizadas en el laboratorio que sirven para determinar la cinética de la reacción (Ver párrafo 3.3) son llevadas a las temperaturas de 170°C, 185°C y 200°C. Así, las simulaciones que se hacen para comparar a la experiencia toman en cuenta las propiedades físico químicas cuyos valores son presentados en la Tabla 3.4. Estos valores nos permiten plantear una referencia sobre los valores de la mezcla así que su evolución en función de la temperatura.

Propiedad	Presión	Temperatura	Factor de compresibilidad	densidad	Viscosidad
Abreviación	P	T	$z$	$\rho$	$\mu$
Unidad	bar	°C		kg/m <sup>3</sup>	kg/m.s
Valor	200	170	0.833	323.9	$6.94 \cdot 10^{-5}$
		185	0.850	306.8	$6.26 \cdot 10^{-5}$
		200	0.868	291.0	$5.71 \cdot 10^{-5}$

Tabla 3.4 Valores de las propiedades físico químicas de la mezcla a la entrada reactor

## 3.2 Características del catalizador

El catalizador que estudiamos es el Pd/C y está en forma de esferas de diámetro 2 mm [7]. El reactor es un reactor de leche fijo relleno. El tipo de relleno que elegimos es un tipo de relleno aleatorio. Así, según Jaeger y Naegel (1992) [11], la fracción de sólido  $\eta$  en el reactor es de 0.64, y la porosidad  $\varepsilon$  es de 0.36

Los datos del catalizador útiles para nuestro estudio son:

$$\eta = 0.64, \rho_{cat} = 360 \text{ kg/m}^3 \text{ y } d_p = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}.$$



### 3.3 Cinética de la reacción

#### 3.3.1 Esquema cinético

El modelo matemático propuesto para describir la reacción de hidrogenación del aceite de girasol está presentado en la Figura 3.3. El ácido linoleico L reacciona con el hidrogeno  $H_2$  para dar el ácido oleico (cis) O mediante la reacción  $r_{21}$  y el ácido elaidico (trans) E mediante la reacción  $r_{22}$ . El ácido esteárico S es el producto de las hidrogenaciones  $r_{11}$  y  $r_{12}$  del ácido oleico O y del ácido elaidico E respectivamente. Existe también un equilibrio de isomerización entre el ácido oleico O y el ácido elaidico E ilustrado por las reacciones  $r_O$  y  $r_E$ .

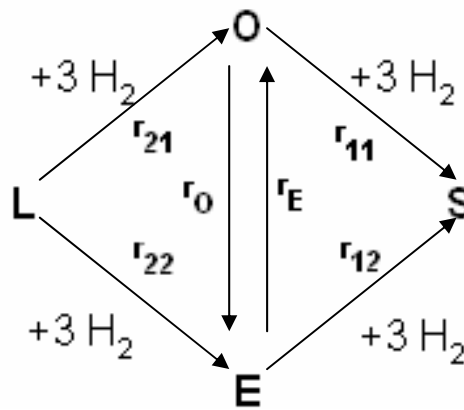


Figura 3.3 Esquema cinético de la reacción de hidrogenación del aceite [7]

#### 3.3.2 Ecuaciones de cinética

Las ecuaciones de cinética se deducen del esquema cinético y de las experiencias determinando el orden de las reacciones así que el valor de las constantes de reacción  $k_{ij}$ .

$$r_{21} = k_{21} \cdot (C_L) \cdot (C_H)^{0.5} \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$r_{22} = k_{22} \cdot (C_L) \cdot (C_H)^{0.5} \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$r_O = k_O \cdot (C_O) \cdot (C_H)^{0.5} \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$r_E = k_E \cdot (C_E) \cdot (C_H)^{0.5} \quad \text{Ec. 3.4}$$

$$(*)r_{12} = k_{12} \cdot (C_E) \cdot (C_H) \quad \text{Ec. 3.5}$$



$$(*)r_{11} = k_{11} \cdot (C_O) \cdot (C_H) \quad \text{Ec. 3.6}$$

Con

$r_{ij}$  la velocidad de la reacción “ij” en mol/s/kg<sub>cat</sub>

$k_{ij}$  la constante de cinética de la reacción en mol<sup>-1/2</sup>(m<sup>3</sup>)<sup>3/2</sup>kg<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> y en mol<sup>-1</sup>(m<sup>3</sup>)<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (\*).

$C_L$ ,  $C_O$ ,  $C_E$  y  $C_S$  las concentraciones de los metilesters asociados a los ácidos grasos de los triglicéridos de linoleico, oléico, elaidico, y estearico respectivamente, en mol/m<sup>3</sup> y  $C_H$  la concentración de hidrogeno dentro del reactor en mol/m<sup>3</sup>.

### 3.3.3 Valores de las constantes de cinética

Cada constante de cinética  $k_{ij}$  para la reacción “ij” obedece a la ley de Arrhenius (Ec 3.7):

$$k_{ij} = A_{ij} e^{-\frac{E_{ij}}{R \cdot T}} \quad \text{Ec. 3.7}$$

Los valores de los factores preexponenciales así que los valores de las energías de activación correspondiendo al esquema cinético y al sistema aceite de girasol-propano-hidrogeno-Pd/C están presentados en la Tabla 3.4.

Factor preexponencial		Energía de activación	
$\text{mol}^{-1/2}(\text{m}^3)^{3/2}\text{kg}^{-1}\text{s}^{-1}$		J/mol	
$(^*)\text{mol}^{-1}(\text{m}^3)^2\text{kg}^{-1}\text{s}^{-1}$			
A <sub>21</sub>	1.61	E <sub>21</sub>	$3.59 \cdot 10^4$
A <sub>22</sub>	$4.25 \cdot 10^{-6}$	E <sub>22</sub>	$1.47 \cdot 10^3$
A <sub>O</sub>	3.84	E <sub>O</sub>	$3.50 \cdot 10^4$
A <sub>E</sub>	$1.48 \cdot 10^{-3}$	E <sub>E</sub>	$6.97 \cdot 10^1$
A <sub>12</sub>	$3.25 \cdot 10^{11} (^*)$	E <sub>12</sub>	$1.49 \cdot 10^5$
A <sub>11</sub>	$7.08 \cdot 10^{24} (^*)$	E <sub>11</sub>	$2.66 \cdot 10^5$

Tabla 3.5. Valores de los parámetros de la cinética de la reacción de hidrogenación de aceite de girasol con el propano sobre Pd/C.[7]



### 3.3.4 Velocidad de reacción por componente

Según el esquema cinético, se escriben las velocidades de aparición de los componentes por volumen de reactor según las ecuaciones (3.8) y (3.9) que permiten relacionar la masa de catalizador con el volumen del reactor.

$$dW = \rho_{cat} \times \eta \times dV \quad \text{Ec. 3.8}$$

$$R_k = \frac{dW}{dV} \times \sum_{ij} \nu_{ij} r_{ij} \quad \text{Ec. 3.9}$$

con

$dW$  la masa de catalizador en  $\text{kg}_{cat}$  correspondiendo al volumen  $dV$  del reactor en  $\text{m}^3_{react}$ .

$\rho_{cat}$  la densidad del catalizador en  $\text{kg}_{cat}/\text{m}^3_{cat}$ .

$\eta$  la fracción de volumen de lleno del catalizador dentro del reactor en  $\text{m}^3_{cat}/\text{m}^3_{react}$

$\nu_{ij}$  el coeficiente de estequiometría algébrico.

Así, para cada componente, tenemos las relaciones (4.9) a (4.13):

$$R_L = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (-r_{21} - r_{22}) \quad \text{Ec. 3.10}$$

$$R_O = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (r_{21} + r_E - r_O - r_{11}) \quad \text{Ec. 3.11}$$

$$R_E = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (r_{22} + r_O - r_{12} - r_E) \quad \text{Ec. 3.12}$$

$$R_S = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (r_{11} + r_{12}) \quad \text{Ec. 3.13}$$

$$R_H = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (-3 \cdot r_{21} - 3 \cdot r_{22} - 3 \cdot r_{11} - 3 \cdot r_{12}) \quad \text{Ec. 3.14}$$

Con

$R_i$  la velocidad de formación del componente  $i$  en  $\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$

$r_{ij}$  la velocidad de la reacción "ij" en  $\text{mol}/(\text{kg}_{cat} \text{ s})$

De esta manera, tenemos, para cada componente el valor del término de producción de cada componente del balance de materia.



### 3.4 Entalpía de la reacción

La reacción de hidrogenación del aceite de girasol es una reacción globalmente exotérmica. Los procesos elementaros (21), (22), (12), y (11) son reacciones de hidrogenación sobre tres dobles enlaces, y tienen el mismo valor de entalpía, que es tres veces la entalpía de hidrogenación para un doble enlace (Ec 3.14). En la literatura ([12], [13]) encontramos un rango de valores para la entalpía de hidrogenación sobre un doble enlace. De este modo, podemos hallar la entalpía de cada reacción de la hidrogenación del aceite de girasol (Ec 3.18) haciendo la media de esos dos valores límites (Ec 3.17).

Los procesos (O) y (E) son reacciones de isomerización. En la literatura [14], tenemos el valor de la entalpía del equilibrio de isomerización ( $O \leftrightarrow E$ ).

$$\Delta H_{12} = \Delta H_{21} = \Delta H_{22} = \Delta H_{11} = 3 \cdot \Delta H_d \quad \text{Ec. 3.15}$$

$$\Delta H_{eq} = \Delta H_{iso}(O \leftrightarrow E) \quad \text{Ec. 3.16}$$

$$\Delta H_d = -(117 \cdot 10^3 - 121 \cdot 10^3) J/mol \quad \text{Ec. 3.17}$$

$$\Delta H_{d \text{ medio}} = -119 \cdot 10^3 J/mol \quad \text{Ec. 3.18}$$

$$\Delta H_{12} = \Delta H_{21} = \Delta H_{22} = \Delta H_{11} = -357 \cdot 10^3 J/mol \quad \text{Ec. 3.19}$$

$$\Delta H_{iso}(O \leftrightarrow E) = -2.52 \cdot 10^3 J/mol \quad \text{Ec. 3.20}$$

Con

$\Delta H_{ij}$  la entalpía de la reacción “ij” en J/mol.

$\Delta H_d$  la entalpía de reacción para un doble enlace en J/mol.

$\Delta H_{eq}$  la entalpía del equilibrio de isomerización del Oleico al Elaidico en J/mol.

$\Delta H_{iso}(O \leftrightarrow E)$  la entalpía del equilibrio de isomerización del Oleico al Elaidico en J/mol.

La velocidad del equilibrio de la isomerización se escribe de la manera siguiente:

$$R_{eq} = \eta \cdot \rho_{cat} \cdot (r_O - r_E) \quad \text{Ec. 3.21}$$







Nombre			C=C	Ácido graso	Triglicérido	Fame's
Linolenico	Ln	C18:3	3	273	261,6	260,3
Linoleico	L	C18:2	2	181	173,2	172,4
Oleico	O	C18:1	1	90	86	85,6
Elaidico	E	C18:1	1	90	86	85,6
Estearico	S	C18:0	0	0	0	0
Palmitico	Pal	C16:0	0	0	0	0
"X"	X	***	***	0	0	0

Tabla 3.6 Coeficientes para el cálculo del índice de yodo

Como lo hemos explicado por la Tabla 3.2, experimentalmente, solamente se puede conocer la composición de la mezcla reaccionando en metilesteres. Así, dado que conocemos las fracciones másicas de estos componentes, se debe coger para cada uno el índice de yodo correspondiendo a los FAME'S. Llamaremos este índice de yodo "el índice de yodo real" (Ec.3.23.). Pero este índice real será calculado solamente a título indicativo. Efectivamente, disponemos como datos experimentales del laboratorio un índice de yodo calculado como la suma de los productos de las fracciones másicas en metilesteres por el índice de yodo de los ácidos grasos (Ec.3.24). Llamaremos este índice "el índice de yodo del laboratorio", y es éste índice que representaremos en los resultados finales ya que "el índice de yodo real", aunque sea más exacto no se utiliza en los estudios hechos anteriormente y sobre los cuales nos basamos para nuestras simulaciones.

$$IV_{total} = \sum_i x_{wi} \cdot IV_i \quad \text{Ec. 3.24}$$

$$IV_{total}(real) = \sum_i x_{wi}(FAME's) \cdot IV_i(FAME's) \quad \text{Ec. 3.25}$$

$$IV_{total}(laboratorio) = \sum_i x_{wi}(FAME's) \cdot IV_i(\text{ácido graso}) \quad \text{Ec. 3.26}$$

Con

$x_{wi}$  fracción másica del componente i en el aceite hidrogenado.

El producto deseado de la reacción de hidrogenación del aceite de girasol debe tener un índice de yodo de (90-110) para una margarina y un índice de yodo de (85-90) para un shortening (grasa utilizada para cocinar), con el fin de comparar nuestros resultados con los valores presentados en la Tabla 2.3.



## 4 Modelos de reactores simulados

### 4.1 Modelo de reactores catalíticos de lecho fijo en fase pseudo homogenea

Los modelos propuestos por Froment [16] y Villermaud [17] están presentados a continuación en la Tabla 4.1.

Modelos	Pseudo Homogenea $fe < 0.05$ y $\phi'_s < 0.1$	Heterogenea $fe > 0.05$ o $\phi'_s > 0.1$	
		$fe > 0.05$ y $\phi'_s < 0.1$	$fe > 0.05$ y $\phi'_s > 0.1$
1D	PH1= Pistón ideal		
	PH2= PH1+ Dispersión axial	HT1=PH1+ Resistencia externa	HT2=HT1+ Resistencia interna
2D	PH3=PH1+ Gradientes radiales		HT3=HT2+ Gradientes radiales

Tabla 4.1 Clasificación de los modelos en fase pseudo homogenea y en fase heterogenea.[17].

El modelo de la fase pseudo homogénea consiste en despreciar las resistencias internas y externas del catalizador  $\phi'_s$  y  $fe$ . En estas condiciones podemos despreciar los gradientes de concentración y de temperatura entre el fluido y el sólido. Tenemos un reactor de composición y de temperatura uniformes. En nuestro estudio, no calcularemos los criterios  $fe$  y  $\phi'_s$ , ya que suponemos que cumplen las condiciones para los modelos de fase Pseudo Homogenea. Este tipo de modelo es una simplificación extrema de nuestro problema ya que consideramos nuestra mezcla como homogenea. El esquema resultado representando los perfiles de concentración al interior del reactor será el siguiente:

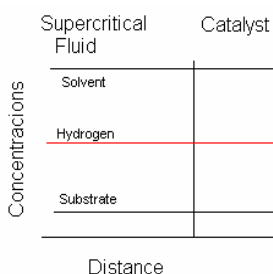


Figura. 4.1. Perfiles de concentraciones en medio supercrítico en nuestro estudio



## 4.2 Ecuaciones de balances generales para los modelos

### 4.2.1 Balance de materia

Para cada reactivo o producto  $i$  de la reacción, la ecuación de conservación de materia se escribe:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-\varepsilon \bar{D} \nabla C_i + C_i \vec{u}) = R_i \quad \text{Ec. 4.1}$$

Con

$\vec{u}$  velocidad del fluido en tubo vacío en m/s.

$C_i$  concentración del componente  $i$  en mol/m<sup>3</sup>.

$R_i$  velocidad de formación del componente  $i$  en mol/m<sup>3</sup>s.

$\varepsilon$  porosidad dentro del reactor sin unidad.

$\bar{D}$  matriz de dispersión de materia en el medio en m<sup>2</sup>/s.

Esta ecuación corresponde a la ecuación general de convección y difusión de la materia. Se puede hacer simplificaciones desarrollándola según las coordenadas ( $r, \theta, z$ ) del espacio, ya que en todos los casos simulados:

- el régimen es estacionario:  $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$
- el modelo es axisimétrico:  $\frac{\partial}{\partial \theta} = 0$
- la velocidad es axial:  $\vec{u} = \begin{bmatrix} 0 \\ u_0 \end{bmatrix}$

Así, tenemos la ecuación general del balance de materia:

$$\frac{\partial}{\partial z}(u_0 C_i) = R_i + \varepsilon D_R \left( \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) + \varepsilon D_A \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad \text{Ec.4.2}$$

Con

$D_A$  y  $D_R$  las dispersiones axial y radial respectivamente en m<sup>2</sup>/s.



### 4.2.2 Balance de energía

Se hace una similitud entre la transferencia de materia y la transferencia de calor. La ecuación general de conservación de energía, para un régimen estacionario y axisimétrico se escribe:

$$\rho u_0 C_p \frac{\partial T}{\partial z} = \sum_{ij} [(R_{ij})(-\Delta H_{ij}) + (R_{eq})(-\Delta H_{iso})] + \lambda_R \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_A \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Con

$\rho$  densidad de la mezcla en kg/m<sup>3</sup>.

$u_0$  velocidad del fluido en tubo vacío en m/s ( la velocidad del fluido sigue la dirección axial z del reactor) .

$C_p$  capacidad calorífica másica de la mezcla asimilada a la del solvente propano en J/(kg.K)

T temperatura dentro del reactor en K

$R_{ij}$  y  $R_{eq}$  velocidad de la reacción ij y de la reacción de isomerización en mol/m<sup>3</sup>s

$\Delta H_{ij}$  y  $\Delta H_{iso}$  entalpía de la reacción ij y de la reacción de isomerización en J/mol

$\lambda_R$  y  $\lambda_A$  coeficientes de conductividad radial y axial de la mezcla respectivamente en W/(m.K)

La forma y los valores de las condiciones al entorno dependen del tipo de reactor y están explicitadas para cada tipo de reactor a continuación.



### 4.3 Modelo del reactor pistón

El reactor pistón es un modelo límite de reactor que supone que los gradientes de concentración y de temperatura ocurren solamente en la dirección axial del reactor (dirección del movimiento global de la masa). El único mecanismo de transferencia de materia se debe al movimiento global de la materia dentro del reactor. Así, la variación de concentración en el reactor depende solamente de la cinética de la reacción, de la velocidad del flujo dentro del reactor, así como de la variación de temperatura para el caso adiabático. Los perfiles de concentraciones y de temperatura varían solamente según la dirección  $z$ .

#### 4.3.1 Balance de materia

En este caso, si despreciamos las dispersiones radial y axial de la ecuación 4.2., el balance de materia se escribe de la manera siguiente para cada componente  $i$ :

$$\frac{d}{dz}(u_0 C_i) = R_i \quad \text{Ec. 4.4}$$

No se toma en cuenta las pérdidas de carga dentro del reactor y consideramos que la velocidad dentro del reactor no está afectada por la presencia del catalizador o las paredes del reactor. Así, la variación de la velocidad será solamente debida a la variación de la densidad de la mezcla (Ec 4.5.), es decir, como se explica en el ANEXO A, a la composición y a la temperatura de la mezcla. Todo esto implica un perfil axial de la velocidad. La velocidad  $u$  varía en cada punto del reactor pero el flujo específico  $G$  se conserve.

$$G = \rho \cdot u_0 = \text{constante} \quad \text{Ec. 4.5}$$

El valor del flujo específico está dado por el valor del número de Reynolds que fijamos a la entrada. Ya que el flujo específico se conserve a lo largo del reactor, su valor corresponde al valor inicial calculado de esta manera:

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot u_0 \cdot d_p}{\mu} = 500 = \frac{G \cdot d_p}{\mu} \quad \text{Ec. 4.6}$$

$$u_0 = \frac{G}{\rho} \quad \text{Ec. 4.7}$$

De esta manera, calculando una vez el valor de la viscosidad de la mezcla (ANEXO A), tenemos el valor de la velocidad que varía con la densidad de la mezcla.



### 4.3.2 Balance de energía

Para las simulaciones en adiabático, la ecuación de energía, en flujo pistón, se escribe:

$$\rho u_0 C_p \frac{\partial T}{\partial z} = \sum_{ij} [(R_{ij})(-\Delta H_{ij}) + (R_{eq})(-\Delta H_{iso})] \quad \text{Ec. 4.8}$$

En efecto, no hay transferencia de energía con el exterior, es decir que despreciamos las pérdidas de calor a través de las paredes del reactor.

### 4.3.3 Condiciones al contorno

Se fijan los valores de concentraciones y de temperatura a la entrada del reactor

$$C_i(r,0) = C_{i0} \quad \text{Ec. 4.9}$$

$$T(r,0) = T_0 \quad \text{Ec. 4.10}$$

A las paredes y al centro del reactor, las condiciones de simetría imponen un gradiente de concentración y de temperatura nulo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(0,z) = 0 \quad \text{Ec. 4.11}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(R,z) = 0 \quad \text{Ec. 4.12}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0,z) = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(R,z) = 0$$

A la salida del reactor, suponemos que la transferencia de materia y de energía se hace solamente por convección, así tenemos la condición de flujo puramente convectivo:

$$-D_A \frac{\partial C_i}{\partial z}(r,Z) = 0 \quad \text{Ec. 4.13}$$

$$-\lambda_A \frac{\partial T}{\partial z}(r,Z) = 0 \quad \text{Ec. 4.14}$$



## 4.4 Modelo con dispersión axial y radial : lecho fijo

Este modelo es un caso intermedio entre el modelo de flujo pistón y el modelo de mezcla perfecta, y corresponde al modelo más general de los tres modelos. Al ver la Tabla 4.1, corresponde al tercer modelo de fase pseudo homogénea donde añadimos el segundo modelo. Aquí, tomamos en cuenta la presencia del catalizador que provoca una cierta agitación y dispersión de la materia (por analogía dispersión de energía) en el sentido radial y axial. En efecto, en este caso se toma en cuenta las dispersiones de materia y de energía reflejadas por los coeficientes de dispersión y de conductividad que tienen un valor finito. Esto supone que los perfiles de concentraciones dentro del reactor están influidos por la reacción pero también por la dispersión de materia y de energía que podrían ser el factor determinando los perfiles. La transferencia de materia y de energía se hace de manera más importante en el sentido axial que radial ( $D_R < D_A$  y  $\lambda_R < \lambda_A$ ), lo que refleja la anisotropía del medio. A continuación, en la determinación de estos coeficientes, está explicitada esta idea de anisotropía así que las correlaciones que existen para modelizar este tipo de reactor.

### 4.4.1 Balance de materia

Para este caso, la ecuación de balance de materia se encuentra de la forma general siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial z}(u_0 C_i) = R_i + \varepsilon D_R \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \varepsilon D_A \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad \text{Ec. 4.15}$$

$$\overline{D} = \begin{bmatrix} D_R & 0 \\ 0 & D_A \end{bmatrix} \quad \text{Ec. 4.16}$$

En este caso, se puede observar que puede existir un gradiente de concentración en el sentido axial como en el sentido radial.

### 4.4.2 Balance de energía

Por analogía con la transferencia de materia, se escribe el balance general de energía:

$$\rho u_0 C_p \frac{\partial T}{\partial z} = \sum_{ij} [(R_{ij})(-\Delta H_{ij}) + (R_{eq})(-\Delta H_{iso})] + \lambda_R \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_A \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{Ec. 4.17}$$

$$\lambda = \begin{bmatrix} \lambda_R & 0 \\ 0 & \lambda_A \end{bmatrix} \quad \text{Ec. 4.18}$$



### 4.4.3 Condiciones al contorno

A la entrada del reactor, ponemos las condiciones al límite que se llaman condiciones de Dankwerts y que imponen un flujo de materia constante a la entrada del reactor.

$$u_0 C_{i0}^+ - D_A \left( \frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_0 = u_0 C_{i0}^- \quad \text{Ec. 4.19}$$

$$\rho \cdot u_0 \cdot C_p (T_0 - T) = -\lambda_A \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_0 \quad \text{Ec. 4.20}$$

Donde  $C_{i0}^+$  y  $C_{i0}^-$  son respectivamente las concentraciones del componente i antes y después la entrada del reactor en mol/m<sup>3</sup>.

A la pared y al centro del reactor, las condiciones de simetría imponen un gradiente de concentración y de temperatura nulo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(0, z) = 0 \quad \text{Ec. 4.21}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(R, z) = 0 \quad \text{Ec. 4.22}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0, z) = 0 \quad \text{Ec. 4.23}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(R, z) = 0 \quad \text{Ec. 4.24}$$

A la salida del reactor, suponemos que la transferencia de materia y de energía se hace solamente por convección, así tenemos la condición de flujo puramente convectivo:

$$-D_A \frac{\partial C_i}{\partial z}(r, Z) = 0 \quad \text{Ec. 4.25}$$

$$-\lambda_A \frac{\partial T}{\partial z}(r, Z) = 0 \quad \text{Ec. 4.26}$$





#### 4.4.4 Determinación de los coeficientes de dispersión de materia y de energía

- Determinación de los coeficientes de dispersión axial y radial:

Recordamos que el balance de materia se escribe de la manera siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial z}(u_0 C_i) = R_i + \varepsilon D_R \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \varepsilon D_A \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad \text{Ec. 4.27}$$

Donde  $D_R$  y  $D_A$  son los coeficientes de dispersión radial y axial respectivamente.

Si escribimos la ecuación con las variables adimensionales  $x_i$ ,  $r^*$  y  $z^*$  basadas sobre el diámetro de la partícula  $d_p$  y definidas de la manera siguiente:

$$x_i = \frac{C_{io} - C_i}{C_{io}} \quad \text{Ec. 4.28}$$

$$r^* = \frac{r}{d_p} \quad \text{Ec. 4.29}$$

$$z^* = \frac{z}{d_p} \quad \text{Ec. 4.30}$$

Obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial z^*}(u_0 x_i) = R_i + \frac{1}{Pe_R} \left( \frac{\partial^2 x_i}{(\partial r^*)^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{Pe_A} \frac{\partial^2 x_i}{(\partial z^*)^2} \quad \text{Ec. 4.31}$$

Donde

$$Pe_R = \frac{u_0 \cdot d_p}{\varepsilon \cdot D_R} \quad \text{Ec. 4.32}$$

$$Pe_A = \frac{u_0 \cdot d_p}{\varepsilon \cdot D_A} \quad \text{Ec. 4.33}$$

Estos criterios adimensionales  $Pe_R$  y  $Pe_A$  se llaman respectivamente “criterio de Péclet radial de grano” y “criterio de Péclet axial de grano”. Comparan la velocidad de transferencia de materia por conversión con la velocidad de transferencia por difusión o dispersión de la materia.



Existen diferentes correlaciones en la literatura que determinan los criterios de Péclet en función del número de Reynolds de partícula en los reactores de apilamiento de granos. En las Figura 4.2 y Figura 4.3, podemos ver el criterio de Péclet radial y el criterio de Péclet axial en función del número de Reynolds de grano.

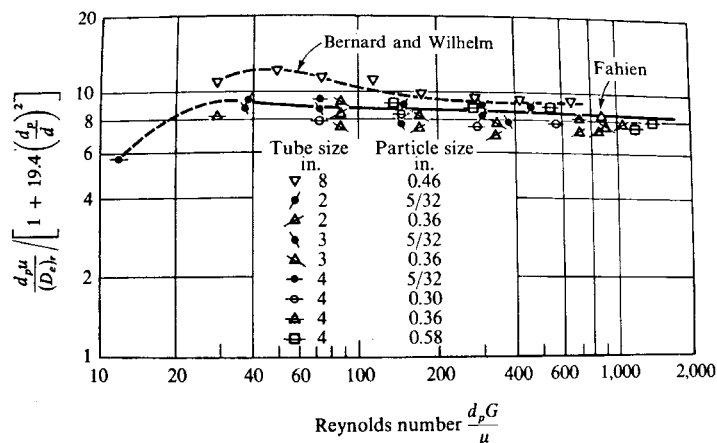


Figura 4.2 Determinación del criterio de Péclet radial [16]

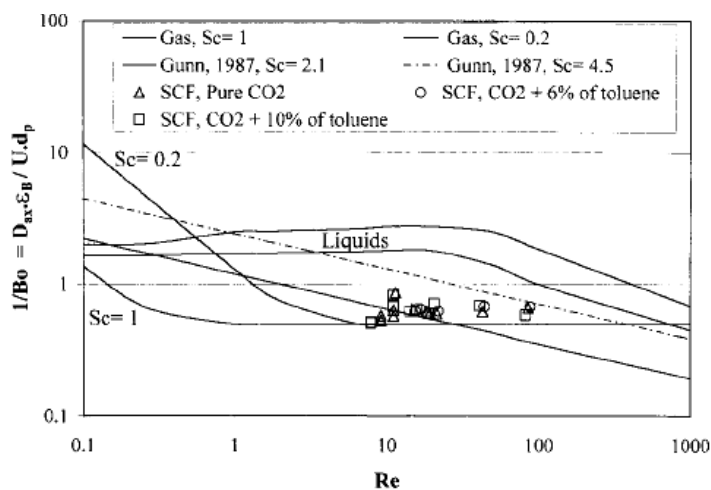


Figura 4.3. Determinación del criterio de Péclet axial [18]

Para nuestro caso, con un número de Reynolds inicial de 500, determinamos los criterios de Péclet radial y axial siguientes:

$$Pe_R = 10 \quad \text{Ec. 4.34}$$

$$Pe_A = 2 \quad \text{Ec. 4.35}$$



- Determinación de los coeficientes de conductividad radial y axial

Se hace una analogía entre la transferencia de masa y de calor de la manera siguiente, propuesta por Yagi & Kunii:

$$\lambda_R = \varepsilon \cdot \rho \cdot C_p \cdot D_R \quad \text{Ec. 4.36}$$

$$\lambda_A = \varepsilon \cdot \rho \cdot C_p \cdot D_A \quad \text{Ec. 4.37}$$

De esta manera, se constata de manera evidente la relación que hay entre los fenómenos de transferencia de materia y de energía. Si el reactor presenta algún tipo de anisotropía, es decir si favorece el transporte de materia en una dirección en particular, se constata que el transporte de energía tendrá la misma anisotropía en esta dirección.

En las dos direcciones radial y axial, la velocidad de transferencia de materia y de energía por conversión es superior a la velocidad de transferencia por difusión o dispersión de materia y de energía. Como el valor del número de Péclet axial es inferior al valor del número de Péclet radial, a velocidades de conversión iguales en el sentido radial como en el sentido axial, la velocidad de dispersión será superior en el sentido axial.



## 4.5 Modelo de mezcla perfecta

Este modelo es un modelo de reactor límite que supone dispersiones de materia y de energía infinitas. En efecto, si los coeficientes de dispersión de materia y de energía reflejan una mezcla dentro del reactor, asignándolos valores infinitos, el reactor modelizado es un reactor de mezcla perfecta. De este modo observaremos concentraciones y temperatura constantes dentro del reactor, igual a las de la salida del reactor, y una discontinuidad de éstas a la entrada del reactor.

### 4.5.1 Balance de materia

El balance de materia para el modelo de mezcla perfecta tiene la misma expresión que el balance de materia del modelo de lecho fijo pero con valores límites de los coeficientes de dispersión a los cuales asignamos valores infinitos:

$$\frac{\partial}{\partial z}(u_0 C_i) = R_i + \varepsilon D_R \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \varepsilon D_A \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad \text{Ec. 4.38}$$

$$\overline{D} = \begin{bmatrix} D_R & 0 \\ 0 & D_A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \infty & 0 \\ 0 & \infty \end{bmatrix} \quad \text{Ec. 4.39}$$

### 4.5.2 Balance de energía

De la misma manera, el balance de energía se escribe de la manera siguiente:

$$\rho u_0 C_p \frac{\partial T}{\partial z} = \sum_{ij} [(R_{ij})(-\Delta H_{ij}) + (R_{eq})(-\Delta H_{iso})] + \lambda_R \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_A \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{Ec. 4.40}$$

$$\overline{\lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_R & 0 \\ 0 & \lambda_A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \infty & 0 \\ 0 & \infty \end{bmatrix}$$

En la practica, a los componentes de  $\overline{D}$  y  $\overline{\lambda}$  los asignamos los valores de  $10^5$ .



### 4.5.3 Condiciones al contorno

A la entrada del reactor, imponemos flujos de materia y de energía constantes:

$$u_0 C_{i0}^+ - D_A \left( \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = u_0 C_{i0}^- \quad \text{Ec. 4.41}$$

$$\rho \cdot u_0 \cdot C_p (T_0 - T) = -\lambda_A \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)_0 \quad \text{Ec. 4.42}$$

A la pared y al centro del reactor, las condiciones de simetría imponen un gradiente de concentración y de temperatura nulo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(0, z) = 0 \quad \text{Ec. 4.43}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(R, z) = 0 \quad \text{Ec. 4.44}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0, z) = 0 \quad \text{Ec. 4.45}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(R, z) = 0 \quad \text{Ec. 4.46}$$

A la salida del reactor, como los otros reactores:

$$-D_A \frac{\partial C_i}{\partial z}(r, Z) = 0 \quad \text{Ec. 4.47}$$

$$-\lambda_A \frac{\partial T}{\partial z}(r, Z) = 0$$



## 5 Método de resolución con COMSOL MULTIPHYSICS

### 3.2.

#### 5.1 Dinámica de fluidos computacional (CFD)

La dinámica de fluidos computacional (Computational Fluid Dynamic) es una herramienta poderosa para la simulación numérica de flujo de fluidos.

Para llevar una tecnología al nivel industrial, el camino tradicional que sigue esta tecnología es el laboratorio, la planta piloto y luego la escala de la producción industrial. Pero esta vía tradicional ya no es atractiva debido los impactos sobre el medio ambiente y a los costes que implica, por lo que la simulación numérica se integra en el ciclo de desarrollo de producto-proceso y permite minimizar su duración, su coste, garantizando un proceso más limpio. Los procedimientos CFD pueden ser integrados en varios estados, como muestra la Figura 5.1.

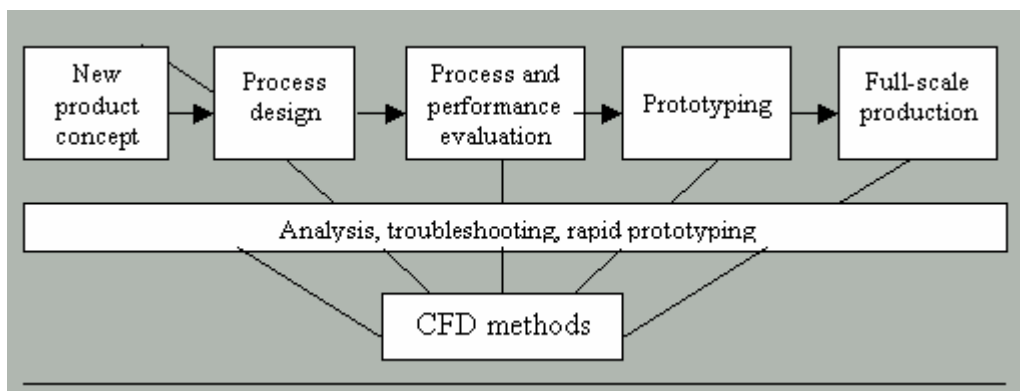


Figura. 5.1. Integración del CFD en el ciclo producto-proceso

La aparición en el mercado de nuevos códigos de CFD y el desarrollo de ordenadores de mayor capacidad de procesamiento de datos ha hecho que sea posible realizar trabajos de simulación que el pasado fueron imposibles de llevar a cabo.



## 5.2 Método de elementos finitos

Como lo hemos visto, el sistema de ecuaciones a resolver es un sistema de ecuaciones derivadas parciales (PDEs). CFD utiliza el método de elementos finitos para llegar a la solución de tales ecuaciones.

El método de elementos finitos consiste en subdividir el sistema espacial en pequeños elementos y en discretizar las ecuaciones en estos elementos. Esta técnica de dividir el espacio se llama el mallado del sistema (meshing).

A cada elemento se le asignan unas ecuaciones características, (que describen las propiedades físicas, las condiciones de contorno y las fuerzas impuestas), las cuales se resuelven simultáneamente con el método numérico de tipo Newton.

A diferencia de los métodos experimentales CFD proporciona datos de presión, velocidad, densidad, temperatura y otras cualidades de interés en todos los puntos del dominio de flujo simulado.

## 5.3 Acerca de COMSOL MULTIPHYSICS 3.2.

### 5.3.1 Presentación del software

COMSOL MULTIPHYSICS 3.2. es un software que utiliza el método de análisis por elementos finitos para el modelado y simulación de problemas científicos y de ingeniería basados en ecuaciones diferenciales de derivadas parciales (PDEs). Es un programa rápido y potente que compete en prestaciones, con herramientas como ANSYS o FLUENT.

El programa puede simular virtualmente cualquier proceso físico que se describa mediante PDEs. Además FEMLAB es interdisciplinario, ya que puede combinar las interacciones entre diversos efectos, por ejemplo, acoplando fenómenos de transporte diversos y reacciones químicas. Se utiliza en la investigación y en el desarrollo de producto. Así, se desarrollan procesos más eficaces y se acorta el tiempo de comercialización del producto, a través de opciones de diseño más rápidas que permiten reducir los prototipos físicos.

### 5.3.2 Módulo de ingeniería química

COMSOL MULTIPHYSICS 3.2 ofrece modelados de muchas aplicaciones[19]. Para las más importantes existen módulos específicos que simplifican el análisis y la caracterización de modelos usando la terminología y los métodos de resolución correspondientes para cada disciplina. Estos módulos en la versión COMSOL MULTIPHYSICS 3.2 son:

- Chemical Engineering Module



- Earth Science Module
- Electromagnetic Module
- Heat Transfer Module
- MEMS Module
- Structural Mechanics Module

El módulo de ingeniería química (Chemical Engineering module) tiene tres aplicaciones (balance de flujo, balance de energía y balance de masa) que se usan directamente y de una manera simultanea. Cada aplicación lleva las principales ecuaciones diferenciales de derivadas parciales relacionadas al tipo de balance.

Así, este módulo permite llevar análisis en ingeniería química como el diseño de reactores, la simulación de procesos de filtración, electroquímicos, biotecnológicos y objetos como intercambiadores de calor, válvulas, etc.

Utilizar este modulo permite realizar estudios rápidos y fiables, optimizar el diseño de equipos de proceso, experimentar con diferentes diseños y parámetros con el fin de minimizar el trabajo experimental y de esta manera reducir el coste.

## **5.4 Etapas para una simulación con COMSOL MULTIPHYSICS**

Una simulación con el software COMSOL MULTIPHYSICS 3.2. consta en diferentes etapas. Estas son: la selección del modelo, la definición de la geometría, la determinación de las ecuaciones que describen el sistema, la especificación de las propiedades y coeficientes de las ecuaciones, la selección de las ecuaciones al contorno y de las condiciones iniciales, el mallado del sistema, la simulación en sí, y por fin, la visualización de los resultados de la simulación. A continuación, describimos los principales aspectos de cada de estas etapas aplicándolas directamente a nuestro problema.

### **5.4.1 Selección del modelo**

En esta etapa se selecciona el número de dimensiones del sistema, el tipo de ecuación que se utiliza así que el nombre de las variables que intervienen en estas ecuaciones. El modelo que utilizamos tiene las características siguientes:



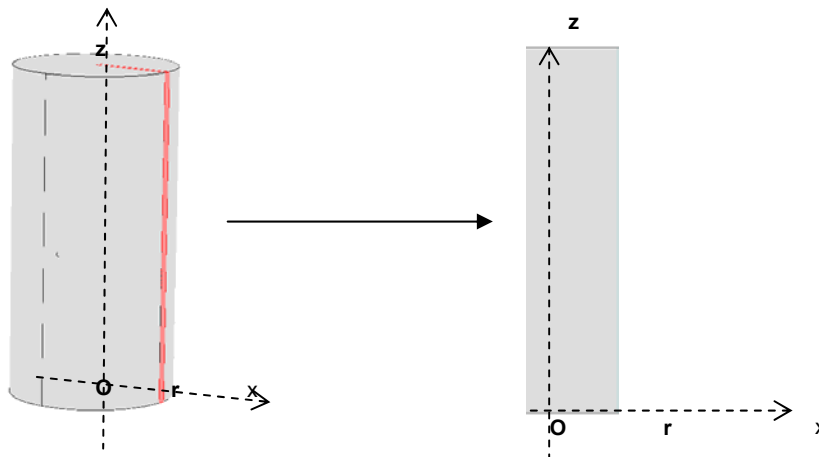


DIMENSIÓN DEL MODELO	Space dimension		
	Axial symmetry (2D)		
BALANCE DE MATERIA	Application mode		
	Chemical engineering module	Mass balance	Convection and diffusion
	Application mode name	Dependent variables	Element
	Massbal	cL cH cO cE cS	Lagrange quadratic
BALANCE DE ENERGÍA	Application mode		
	Chemical engineering module	Energy Balance	Convection and diffusion
	Application mode name	Dependent variables	Element
	Energybal	T	Lagrange quadratic

Tabla 5.1 Selección del modelo

### 5.4.2 Geometría

La geometría del modelo será un rectángulo con las propiedades siguientes:



Dimensión	Identificación	Valor	Unidad
Ancho	Radio del reactor	r	m
Largo	Longitud del reactor	z	m

Tabla 5.2: Creación de la geometría del problema



### 5.4.3 Ecuaciones

Las ecuaciones de los balances de materia y de energía correspondiendo al modelo elegido y propuestas por COMSOL MULTIPHYSICS 3.2 están presentadas a continuación. Para cada variable del problema (las concentraciones y la temperatura), se asigna una ecuación donde tenemos que asignar los coeficientes.

- Ecuación del balance de materia:

$$\nabla(-\bar{D} \times \vec{\nabla} C_i + \vec{u} \times C_i) = R_i \quad \text{Ec. 5.1}$$

Con

$C_i$  concentración del componente i en mol/m<sup>3</sup>. Es la variable de la ecuación Ec.5.1.

$$\bar{D} = \begin{bmatrix} \varepsilon \cdot D_R & 0 \\ 0 & \varepsilon \cdot D_A \end{bmatrix} \text{ coeficiente de dispersión anisótropo en m}^2/\text{s}.$$

$R_i$  velocidad de reacción del componente i en mol/(m<sup>3</sup>.s). Aquí asignamos a cada componente i las ecuaciones de la Ec.3.10 hasta la Ec.3.14.

$$\vec{u} = \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ U0 \end{bmatrix} \text{ velocidad dentro del reactor en m/s donde u es la velocidad radial y v la velocidad axial.}$$

- Ecuación del balance de energía

$$\nabla(-\bar{k} \times \vec{\nabla} T) = Q - \rho \cdot C_p \cdot \vec{u} \times \vec{\nabla} T \quad \text{Ec. 5.2}$$

Con

T temperatura del reactor en K. Es la variable de la ecuación Ec.5.2.

$$\bar{k} = \begin{bmatrix} \lambda_R & 0 \\ 0 & \lambda_A \end{bmatrix} \text{ coeficiente de conductibilidad térmica de la mezcla en W/(m.K).}$$



$\rho = rho$  densidad de la mezcla en  $\text{kg/m}^3$ .

$C_p = \frac{C_{pm}}{M_p}$  capacidad calorífica másica de la mezcla en  $\text{J/(kg.K)}$  con  $C_{pm}$  capacidad calorífica molar del propano en  $\text{J/(mol.K)}$  y  $M_p$  su peso molecular en  $\text{kg/mol}$ .

$Q = \sum_{ij} [(R_{ij})(-\Delta H_{ij}) + (R_{eq})(-\Delta H_{iso})]$  fuente de energía en  $\text{W/m}^3$ .

$\vec{u} = \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ U0 \end{bmatrix}$  velocidad dentro del reactor en  $\text{m/s}$  donde  $u$  es la velocidad radial y  $v$  la velocidad axial.

#### 5.4.4 Condiciones de contorno y condiciones iniciales

Para cada ecuación diferencial se imponen condiciones al contorno así que las condiciones iniciales. Como el programa utiliza el método de Newton sobre cada subespacio definidos por el mallado, las condiciones iniciales tienen una importancia. Si se eligen condiciones iniciales demasiado lejos de la solución, el programa no converge.

COMSOL MULTIPHYSICS propone diferentes tipos de condiciones de contorno:

- Para el balance de materia:

Condición de concentración: La concentración  $C_i$  en esta condición de contorno se especifica con el valor  $C_{i0}$ :

$$C_i = C_{i0} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Condición de aislamiento: El flujo de materia a través de esta condición de contorno es cero:

$$\vec{N}_i \cdot \vec{n} = 0 \text{ donde } \vec{N}_i = -\vec{D} \times \vec{\nabla} C_i + C_i \times \vec{u} \quad \text{Ec. 5.4}$$

Condición de flujo: El flujo de materia a través de esta condición se especifica con el valor  $N_0$ :

$$-\vec{n} \cdot \vec{N}_i = N_0 \text{ donde } \vec{N}_i = -\vec{D} \times \vec{\nabla} C_i + C_i \times \vec{u} \quad \text{Ec. 5.5}$$



Condición de flujo convectivo: El flujo de materia a través de esta condición es puramente convectivo:

$$\vec{n} \cdot \vec{N}_i = 0 \text{ donde } \vec{N}_i = -\vec{D} \times \vec{\nabla} C_i \quad \text{Ec. 5.6}$$

- Para el balance de energía:

Condición de temperatura: La temperatura  $T$  en esta condición de contorno se especifica con el valor  $T_0$ :

$$T = T_0 \quad \text{Ec. 5.7}$$

Condición de aislamiento: El flujo de energía a través de esta condición de contorno es cero:

$$\vec{n} \cdot \vec{q} = 0 \text{ donde } \vec{q} = -\vec{k} \times \vec{\nabla} T + \rho \cdot C_p \cdot T \cdot \vec{u} \quad \text{Ec. 5.8}$$

Condición de flujo: El flujo de energía a través de esta condición se especifica con el valor  $q_0$ :

$$-\vec{n} \cdot \vec{q} = q_0 \text{ donde } \vec{q} = -\vec{k} \times \vec{\nabla} T + \rho \cdot C_p \cdot T \cdot \vec{u} \quad \text{Ec. 5.9}$$

Condición de flujo convectivo: El flujo de energía a través de esta condición es puramente convectivo:

$$\vec{n} \cdot \vec{q} = 0 \text{ donde } \vec{q} = -\vec{k} \times \vec{\nabla} T \quad \text{Ec. 5.10}$$

En nuestro caso, como hemos visto en las ecuaciones de los modelos que utilizamos, utilizaremos las condiciones de aislamiento en la pared y al centro del reactor. A la entrada del reactor, según el modelo, utilizaremos las condiciones de temperatura y de concentración para el flujo pistón y las condiciones de flujo de materia y de energía para los modelos de lecho fijo y de mezcla perfecta. A



la salida del reactor, utilizaremos las mismas condiciones de contorno que serán las condiciones de flujo convectivo para la energía así como la materia ( Figura 5.1 y Tabla 5.3 ).

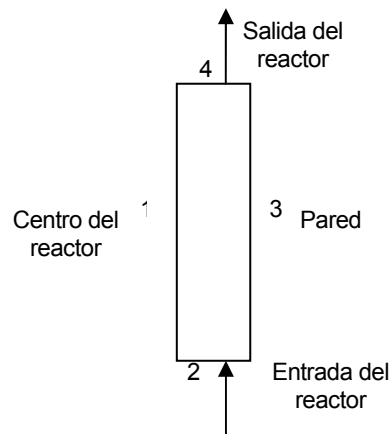


Figura 5.1. Tipos y numeración de los contornos del reactor

Tipo de balance		Balance de Energía		Balance de Materia	
Tipo de modelo		Reactor de flujo pistón	Lecho fijo y Mezcla perfecta	Reactor de flujo pistón	Lecho fijo y Mezcla perfecta
	Contorno				
Tipos de condición al contorno utilizados	1	aislamiento	aislamiento	aislamiento	aislamiento
	2	concentración	flujo	concentración	flujo
	3	flujo convectivo	flujo convectivo	flujo convectivo	flujo convectivo
	4	aislamiento	aislamiento	aislamiento	aislamiento

Tabla 5.3. Condiciones de contorno para las simulaciones

#### 5.4.5 Propiedades físicas, ecuaciones y constantes

Las constantes así que los valores de los parámetros del problema que intervienen dentro de las ecuaciones están definidas. Para nuestro problema, tendremos las variables así que las expresiones siguientes:



Nombre de la constante	Valor o expresión	Unidad	Descripción
A21	1,61	$\text{mol}^{-1/2}(\text{m}^3)^{3/2}\text{kg}^{-1}\text{s}^{-1}$	Factores preexponenciales
A22	4,25E-06		
AO	3,84E+00		
AE	1,48E-03		
A11	7,08E+24	$\text{mol}^{-1}(\text{m}^3)^2\text{kg}^{-1}\text{s}^{-1}$	
A12	3,25E+11		
E21	35892,43	J/mol	Energías de activación
E22	1472,15		
EO	3,50E+04		
EE	6,97E+01		
E11	2,66E+05		
E12	1,49E+05		
MP	4,40E-02	kg/mol	Peso molecular Hidrogeno y Propano
MH	2,00E-03		Peso molecular de los FAMES
ML	2,94E-01		
MO	2,96E-01		
ME	2,96E-01		
MS	2,99E-01		
MX	2,96E-01		
MLn	2,92E-01		
Mpal	2,70E-01		
MLT	8,79E-01		Peso molecular de los Trigliceridos
MOT	8,85E-01		
MET	8,85E-01		
MST	8,91E-01		
MXT	8,85E-01		
MLnT	8,73E-01		
MPalT	8,07E-01		
xL0	6,23E-03	sin unidad	Composición de inicio
xO0	2,20E-03		
xE0	0		
XS0	4,25E-04		
XX0	3,83E-04		
XLn0	5,02E-05		
xPal0	7,16E-04		
xH0	4,00E-02		
xP0	9,50E-01		
A	59,642	J/(mol.K)	Datos de energía Coeficientes para calcular la capacidad calorífica de la mezcla
B	3,28E-01	J/(mol.K <sup>2</sup> )	
C	-1,54E-03	J/(mol.K <sup>3</sup> )	
D	3,65E-06	J/(mol.K <sup>4</sup> )	
H	3,57E+05	J/molK	Entalpías de las reacciones
H2	3,52E+03		
rhocat	360	kg/m <sup>3</sup>	datos del catalizador
dp	2,00E-03	m	
un	0,64	sin unidad	parte de lleno dentro del reactor
mu	6,94E-05	Pa.s	viscosidad de la mezcla
Re	500	sin unidad	Número de Reynolds
G	Re*mu/dp	sin unidad	Flujo Específico
Z	0,833	sin unidad	Coeficiente de compresibilidad
R	8,314	J/(mol.K)	Constante de los gases
P	2,00E+07	Pa	Presión dentro del reactor
T0	273.15+170	K	Temperatura dentro del reactor
Pea	1,00E+02	sin unidad	Coeficientes de dispersión de materia dentro del reactor
Per	1,00E+02	sin unidad	

Tabla 5.4. Valores y descripción de las constantes del problema para una simulación a 170°C



Nombre de la variable	Expresión	Unidad	Descripción
k21	A21*exp(-E21/(R*(T+T0)))	mol <sup>-1/2</sup> (m <sup>3</sup> ) <sup>3/2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Constantes de cinética
k22	A22*exp(-E22/(R*(T+T0)))		
kE	AE*exp(-EE/(R*(T+T0)))		
kO	AO*exp(-EO/(R*(T+T0)))		
k11	A11*exp(-E11/(R*(T+T0)))		
k12	A12*exp(-E12/(R*(T+T0)))	mol <sup>-1</sup> (m <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	
r21	nu*rhocat*k21*cL*cH^0.5	mol/(m <sup>3</sup> s)	velocidades de reacción
r22	nu*rhocat*k22*cL*cH^0.5		
rE	nu*rhocat*kE*cE*cH^0.5		
rO	nu*rhocat*kO*cO*cH^0.5		
r11	nu*rhocat*k11*cO*cH		
r12	nu*rhocat*k12*cE*cH		
Cpm	A+B*(T+T0)+C*(T+T0)^2+D*(T+T0)^3	J/(mol.K)	capacidad calorífica molar de propano
Cp	xP0*P/(Z*R*(T+T0))	mol/m <sup>3</sup>	Concentraciones de los inertes
cX	xX0*P/(Z*R*(T+T0))		
cLn	xLn0*P/(Z*R*(T+T0))		
cPal	xPal0*P/(Z*R*(T+T0))		
rho	cP*MP+cH*MH+cL*MLT+cO*MOT+cE*MET+cS*MST+cX*MXT+cLn*MLnT+cPal*MPalT	kg/m <sup>3</sup>	Densidad de la mezcla
U0	G/rho	m/s	Velocidad en tubo vacío
suma	cL*ML+cE*ME+cO*MO+cS*MS+cPal*MPal+cX*MX+cLn*MLn	kg/m <sup>3</sup>	Parámetro de determinación del IV
XL	cL*ML*100/suma	sin unidad	Porcentajes máxicos en el aceite
XO	cO*MO*100/suma		
XE	cE*ME*100/suma		
XS	cS*MS*100/suma		
XLn	cLn*MLn*100/suma		
IV	(181*XL+90*XO+90*XE+273*XLn)/100	sin unidad (g yodo/g grasa)	Indices de yodo
IVREAL	(172,4*XL+85,6*XO+85,6*XE+260,3*XLn)/100		
Dr	U0*dp/((1-nu)*Per)	m <sup>2</sup> /s	Coeficientes de Dispersión de materia
Da	U0*dp/((1-nu)*Pea)		
lambdar	rho*U0*Cp*dp/Per	W/(m.K)	Coeficientes de conductividad de
lamdaa	rho*U0*Cp*dp/Pea		

Tabla 5.5 Valores y descripción de las expresiones del problema

La variable del balance de energía  $T'$  no es directamente la temperatura  $T$  dentro del reactor sino que se la diferencia  $(T-T_0)$  con  $T_0$  la temperatura inicial. Así tenemos en las expresiones el término  $T+T_0$  ( $=T$ ).

Todas estas variables y expresiones así definidas están calculadas por el programa a cada paso de la simulación.



### 5.4.6 Mallado y refinado

Una vez la geometría creada, se diseña el mallado, que consiste en dividir el sistema en pequeños elementos finitos dónde las ecuaciones son linealizadas. El mallado puede contener uno o más ordenes de elementos. La elección del tipo de elemento y el mallado son problemas dependientes. Los elementos empleados en problemas bidimensionales pueden tener forma triangular o cuadrilátero, puesto que las geometrías más complejas pueden complicar enormemente la malla y no aportan mayor precisión.

El elemento triangular más sencillo es el de tres nodos, proporciona una aproximación lineal para los desplazamientos siendo, por tanto, la deformación en su interior constante, por lo que suele denominársele CSTR (Constant Strain TRIangle) o de orden 1. También se utilizan habitualmente el LST de seis nodos o de orden 2, que da lugar a una aproximación cuadrática de los desplazamientos y un campo de deformación lineal y el QST de nueve nodos, con aproximación cúbica de los desplazamientos y cuadrática de las deformaciones.

Los elementos pueden ser de dos familias: Lagrange, cuyos elementos tienen nodos tanto en el contorno como en el interior y Serendip con nodos únicamente en el contorno.

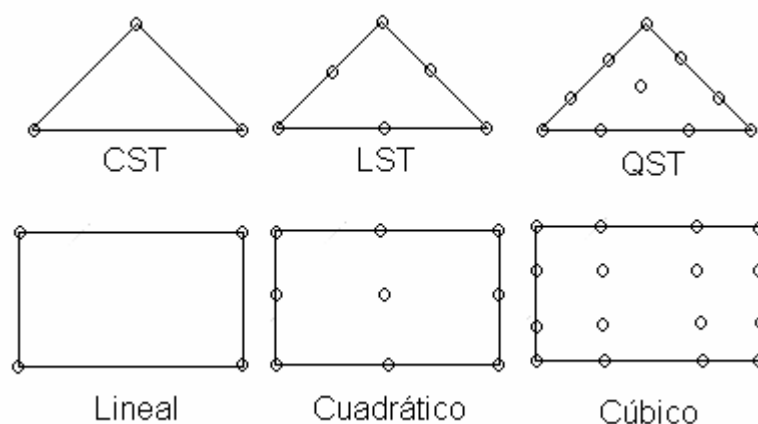


Figura 5.2. Elementos de mallado de Lagrange

El módulo de ingeniería química emplea un mallado triangular o tetraédrico de elementos de Lagrange que se adapta automáticamente encajando con la geometría.

El mallado se puede refinar con el fin de minimizar el error numérico de la solución, también se pueden manipular parámetros y definir el tamaño de los elementos cerca de un punto, un borde, una superficie o en un subdominio.





Al final, para comprobar la exactitud de los resultados, se hace una prueba de malla. La prueba de malla consiste en resolver el mismo problema con diferentes tipos de mallado y de refinado. Se puede así concluir al mallado más adecuado para nuestro problema. Debe ser bastante refinado para disminuir el error, pero no tanto para limitar la velocidad de resolución así que para evitar sobrepasar la capacidad de memoria del ordenador.

La Tabla 5.6 recapitula los parámetros de cuatro mallas que hemos elegido de la más fina y compleja hasta la más gruesa y simple.

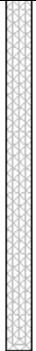



Parámetros de la malla	Primera malla	Segunda malla	Tercera malla	Cuarta malla
<b>Extended Mesh:</b> número de grados de libertad	9025	6025	2515	165
<b>Base Mesh:</b> Número de elementos	800	240	200	5
Número de elementos límites	204	244	102	12
Calidad mínima de elemento	0.8129	0.9569	0.8129	0.2220
Apariencia del mallado				

Tabla 5.6. Prueba de malla: Parámetros del mallado



La Figura 5.3 muestra los resultados. Representamos aquí, por ejemplo, la fracción másica del ácido esteárico dentro del reactor en función de su longitud:

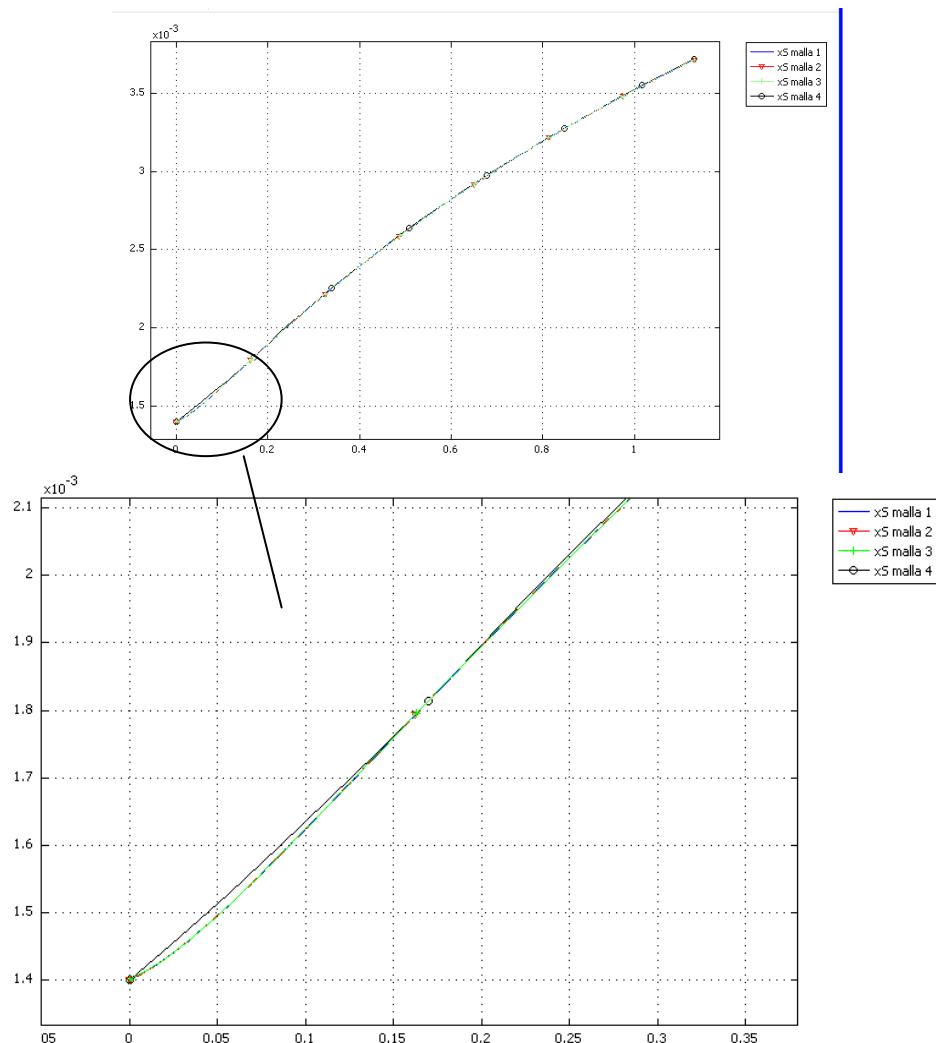


Figura 5.3 Prueba de malla: Resultados: Fracción másica de ácido esteárico en función de la longitud (en m) del reactor

Se puede constatar una diferencia de valor entre las tres primeras mallas y la cuarta malla. Esto nos permite concluir que la cuarta malla no lleva a resultados adecuados. Así, elegimos la tercera malla que ya es suficiente para nuestro estudio, y que da resultados con la misma exactitud que la primera y la segunda malla.

La prueba de malla permite así concluir a la malla la más adecuada para nuestro problema. Esta malla es la malla que la más simple entre las que da resultados buenos.



### **5.4.7 Simulación: tipo de resolución**

COMSOL MULTIPHYSICS dispone de diferentes tipos de resolución: lineal o no lineal, paramétrico, dependiendo del tiempo o estacionario.

Para nuestro caso, se utilizara un tipo de resolución directo no lineal y estacionario. Para resolver las ecuaciones de materia cuando se trata de un problema isotérmico, fijamos la temperatura dentro del reactor y resolvemos solo el balance de materia. Para las simulaciones en adiabático, resolveremos de manera simultánea el balance de materia con el balance de energía.

### **5.4.8 Visualización de los resultados**

COMSOL MULTIPHYSICS permite, una vez el problema resuelto, visualizar muchos aspectos del problema como las variables por si mismas, las concentraciones y la temperatura pero también cualquier expresión. Se puede también ver los flujos, las líneas de corrientes, combinar superficies, contornos, etc...

Nosotros utilizaremos la herramienta que permite exportar los resultados como un fichero de formato texto para después representar los resultados con el programa EXCEL.



## 6 SIMULACIONES

### 6.1 Diagrama de Simulaciones

Una vez el modelo creado, podemos empezar las simulaciones. La reacción de hidrogenación de aceite de girasol será así simulada para cada uno de los tres modelos de reactores a dos modos límite de funcionamiento: el modo isotérmico y el modo adiabático.

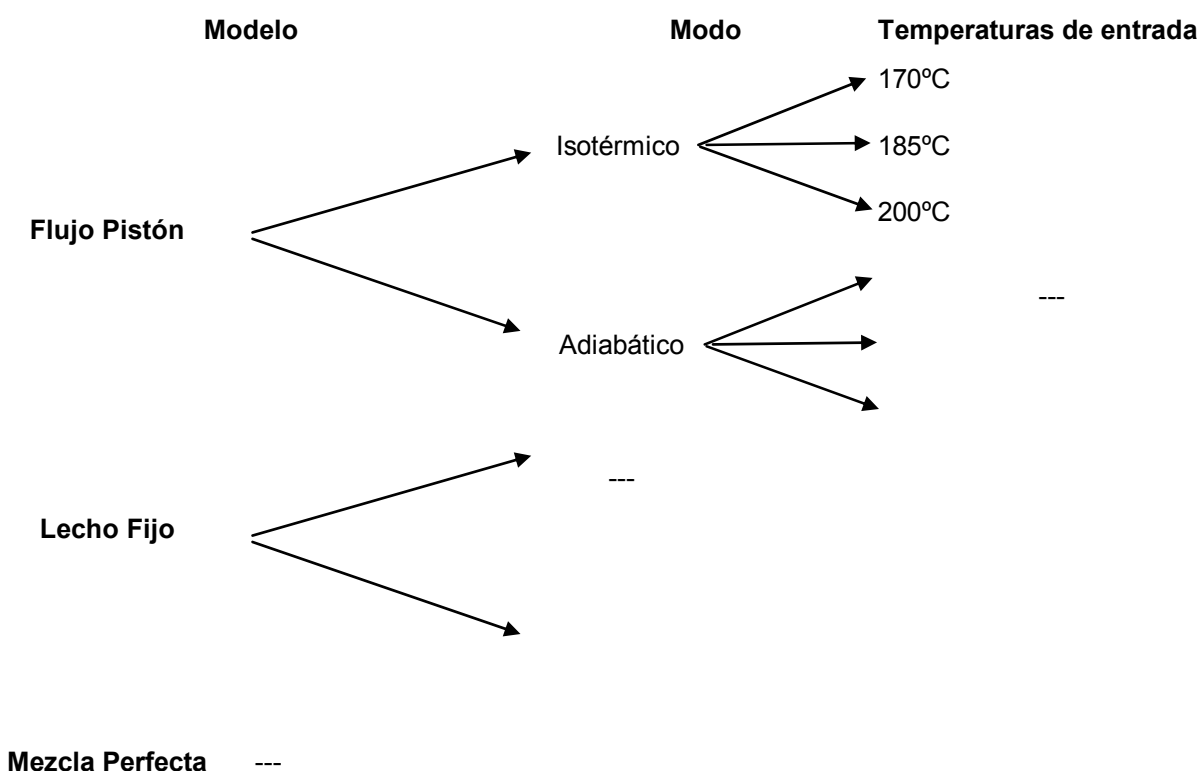


Figura 6.1. Características de las simulaciones

Para cada una de estas simulaciones, seguimos el diagrama que está presentado en la Figura 6.2. que nos asegura que el coeficiente de compresibilidad puede ser considerado constante en el reactor. Así, definimos la temperatura, la composición y el número de Reynolds (500) iniciales como constantes, así como el coeficiente de compresibilidad  $Z$  y la viscosidad de la reacción no calculados por una tabla Excel aparte (ANEXO A). Luego, comprobamos que el coeficiente de compresibilidad no ha variado con un criterio de 10%, y una vez hemos verificado este punto, podemos proceder a la obtención de resultados.



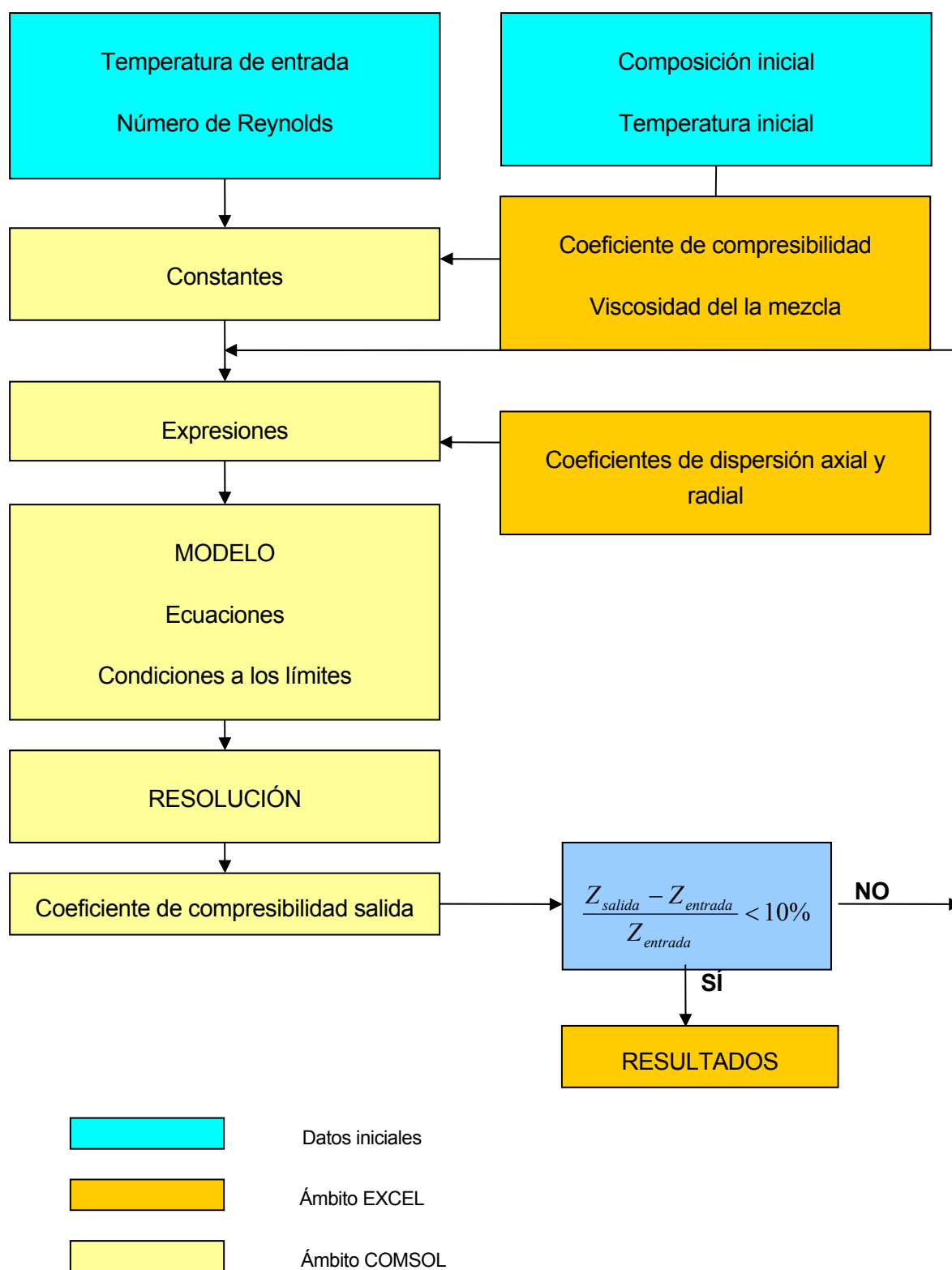


Figura 6.2. Algoritmo seguido para cada una de las simulaciones



## 6.2 Los diferentes modelos

Las simulaciones se hacen sobre los tres tipos de reactor: el reactor pistón, el reactor de lecho fijo y el reactor de mezcla perfecta. La variable que nos permite concluir a la calidad de nuestro producto como lo hemos visto en el párrafo 3.5 es el índice de yodo. La figura siguiente muestra de una manera general, para un caso isotérmico el perfil en dos dimensiones del índice de yodo dentro del reactor.

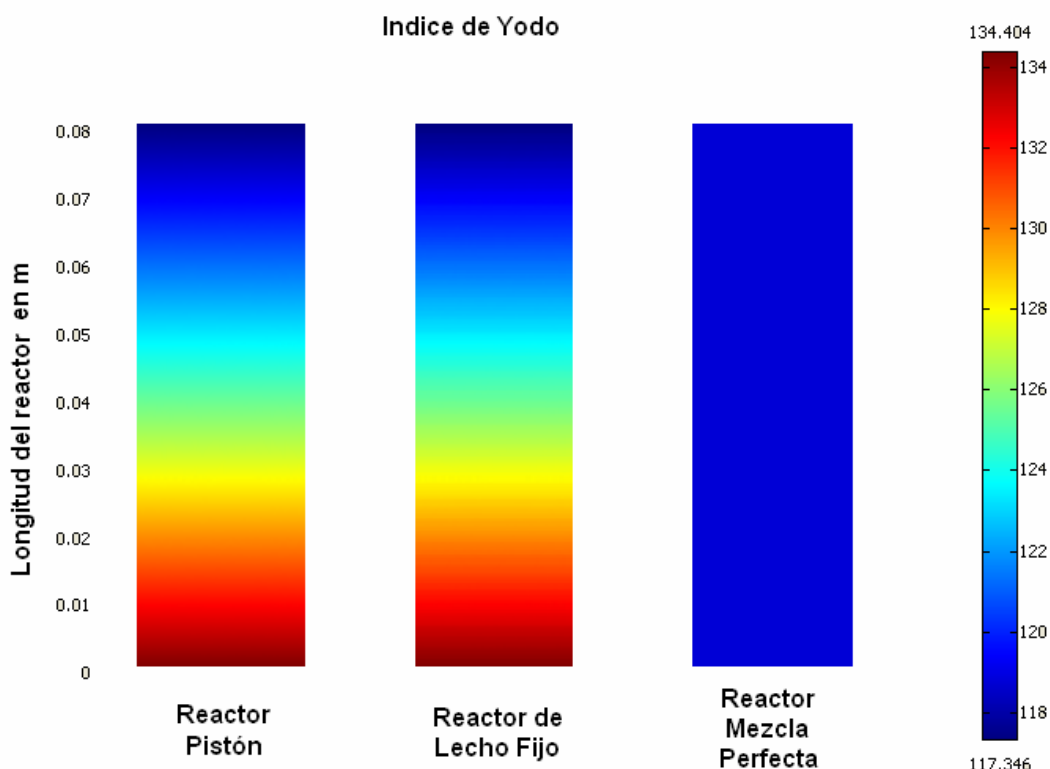


Figura. 6.3. Perfiles de índices de yodo para los diferentes modelos simulados en isotermico

Podemos observar que el reactor de flujo pistón tiene un comportamiento muy parecido al reactor de lecho fijo. Además, el perfil obtenido en el lecho fijo parece variar solamente en función de la longitud del reactor, y no observamos perfiles radiales de concentraciones (el índice de yodo sigue siendo una combinación lineal de todas las concentraciones de cada componente dentro el reactor)

La razón de un tal perfil sería que la reacción no es muy exotérmica y que los coeficientes de dispersión no son tan grandes como para destacar una variación de temperatura como de concentración en el sentido radial. Así, el fenómeno que es preponderante para la reacción de hidrogenación de aceite de girasol en tales condiciones sigue siendo la dispersión axial.



### 6.3 Perfiles generales de concentraciones dentro del reactor

Para conocer la variación de cada componente, tanto los reactivos como los productos durante la reacción, representamos las concentraciones en función de la longitud del reactor:

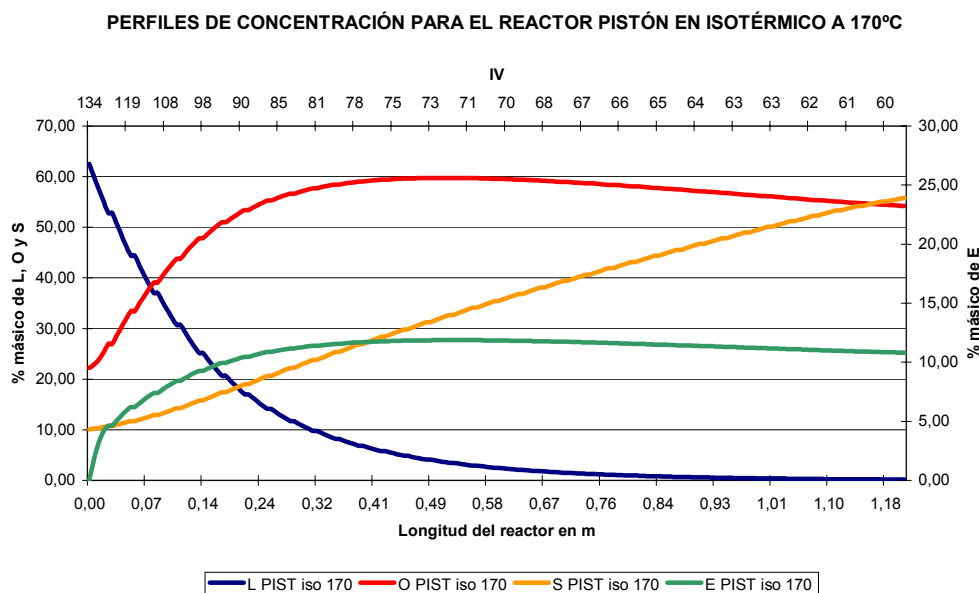


Figura 6.4. Perfiles de concentración para el reactor pistón en isotérmico a 170°C

Concretamente, se puede observar que el ácido linoleico L reacciona para dar oleico O así que el ácido elaidico E. Luego, el ácido oléico O reacciona también para formar el ácido esteárico S. Dado que nuestro criterio de producto tiene como criterio de calidad el índice de yodo, haremos todos los gráficos siguientes mostrando las concentraciones en función del índice de yodo. Hay que notar también que el hidrogeno está en exceso, de modo que no lo representaremos para no sobrecargar los gráficos. Para su dimensionamiento, cogeremos la longitud del reactor correspondiendo al índice de yodo deseado.



## 7 RESULTADOS

### 7.1 Comparación de los perfiles en modo isotérmico con los puntos experimentales

Las simulaciones tienen como propósito concluir cual serán la temperatura y el modo de funcionamiento adecuados para el reactor de hidrogenación. A un índice de yodo dado, las cantidades de ácidos grasos elaidico E y esteárico S deben ser mínimas. De este modo, a la hora de visualizar los resultados, comparamos los perfiles de las fracciones másicas de estos dos ácidos en función del índice de yodo. Las fracciones másicas de los otros ácidos grasos L y O están presentados a título indicativo y permiten completar la comparación con los puntos experimentales.

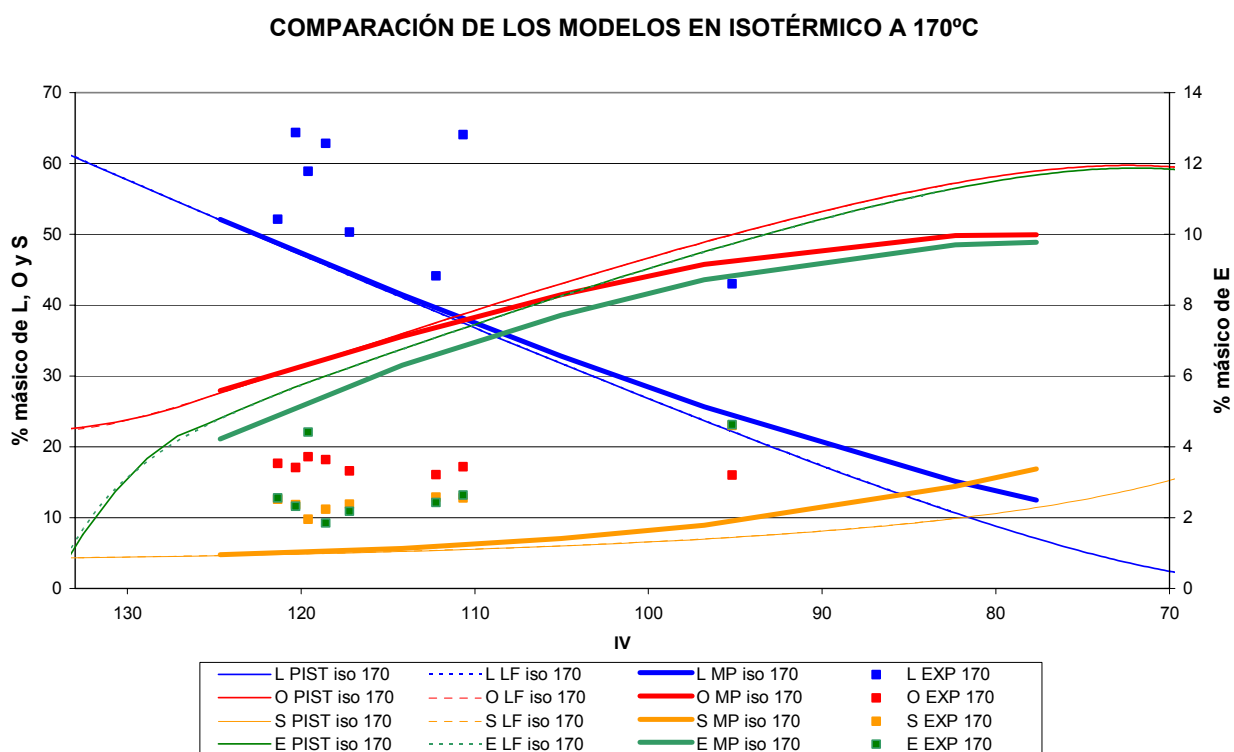


Figura 7.1. Comparación de los reactores en modo isotérmico a 170°C

Se puede constatar que aún siguen la misma evolución, las fracciones másicas están bastante alejadas de los puntos experimentales. En modo isotérmico, a 170°C, los modelos del reactor de lecho fijo y del reactor pistón dan los mismos perfiles de concentración. En cambio, el reactor de mezcla





perfecta da menos ácido elaidico E, pero más ácido esteárico S. Debido a este fenómeno inverso, no se puede concluir al modelo adecuado a esta temperatura.

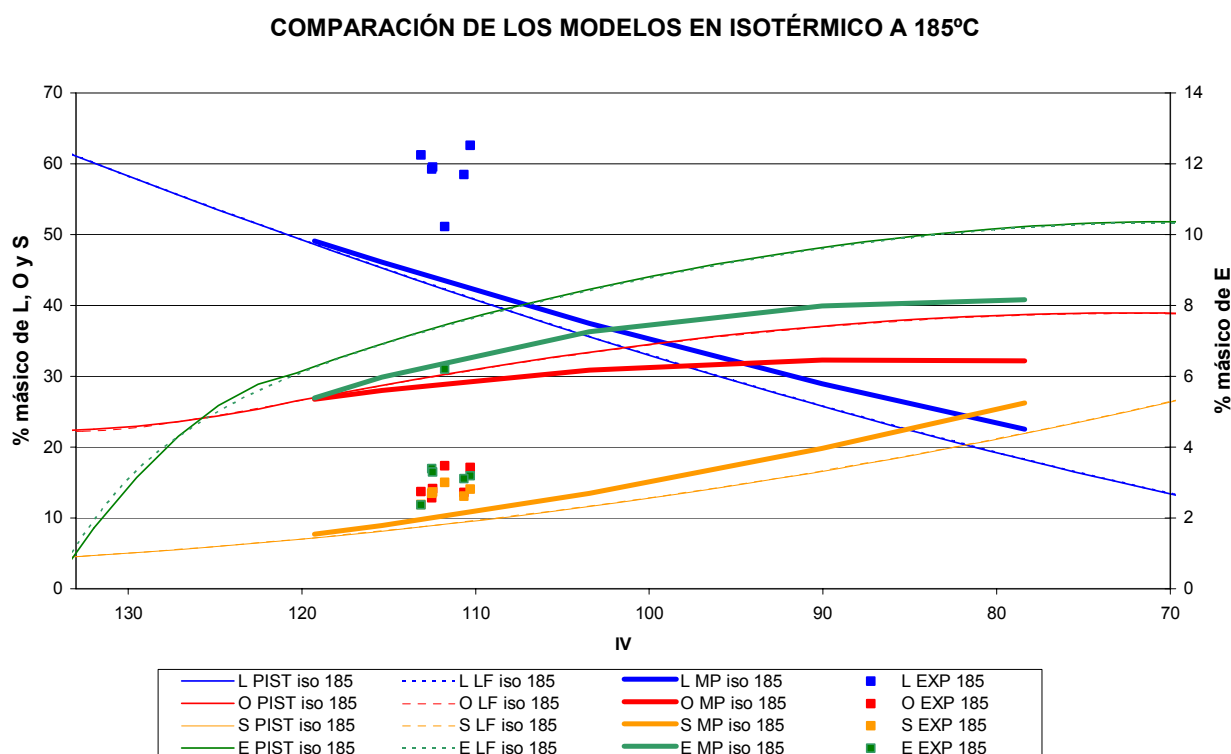


Figura 7.2. Comparación de los reactores en modo isotérmico a 185°C

A 185 °C, se puede constatar que disponemos de pocos puntos experimentales y que los perfiles de las fracciones másicas están alejados de ellos pero no tanto como a 170°C. Los modelos del reactor de lecho fijo y del reactor pistón dan casi los mismos perfiles de concentraciones, ya que las diferencias que apreciamos a índices de yodo superiores a 120 son despreciables. En cambio, el reactor de mezcla perfecta da menos ácido elaidico E, pero más ácido esteárico S. Así, tenemos las mismas conclusiones que para la temperatura de 170°C en cuanto al modelo más adecuado, que no se puede destacar.



## COMPARACIÓN DE LOS MODELOS EN ISOTÉRMICO A 200°C

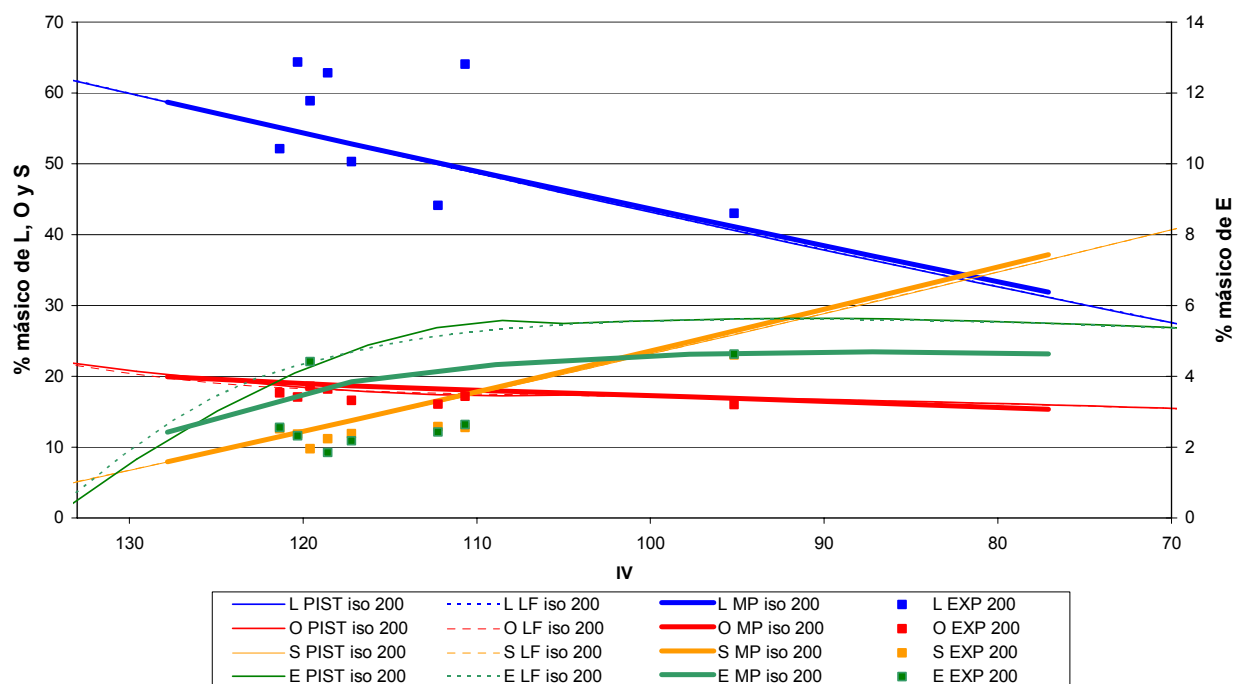


Figura 7.3. Comparación de los reactores en modo isotérmico a 200 °C

A 200 °C, se puede constatar que los perfiles de las fracciones másicas se acercan más de los puntos experimentales que para las otras temperaturas. Los modelos del reactor de lecho fijo y del reactor pistón dan casi los mismos perfiles de concentración. En cambio, el reactor de mezcla perfecta da menos ácido eláidico E y la misma cantidad de ácido esteárico S. Se puede concluir que es el modelo más adecuado a esta temperatura.

Estas observaciones en el modo isotérmico a las tres temperaturas permiten concluir lo siguiente:

- En modo isotérmico, Los modelos de lecho fijo y de pistón dan los mismos productos.
- En modo isotérmico, para un producto de mismo índice de yodo, la cantidad de ácido esteárico S aumenta con la temperatura de reacción, lo que disminuye la calidad de nuestro producto. Así, la temperatura de 170°C parece ser la temperatura más adecuada.
- En modo isotérmico, no se puede concluir de una forma clara si el reactor de mezcla perfecta da un producto de mayor calidad ya que si la cantidad de eláidico es inferior, la cantidad de esteárico es superior en comparación con los otros modelos para un producto de mismo índice de yodo. Si cogemos como criterio la cantidad de ácido esteárico, los modelos de flujo pistón y lecho fijo son mejores que la mezcla perfecta. En cambio, si



cogemos como criterio la cantidad de ácido elaidico, el modelo de mezcla perfecta es el más adecuado.

## 7.2 Comparación de los perfiles en modo adiabático con los puntos experimentales

Para realizar las simulaciones y conocer el comportamiento de cada modelo en modo adiabático, se resuelven simultáneamente los balances de materia y de energía. Los resultados están presentados a continuación para las tres temperaturas 170°C, 185°C y 200°C.

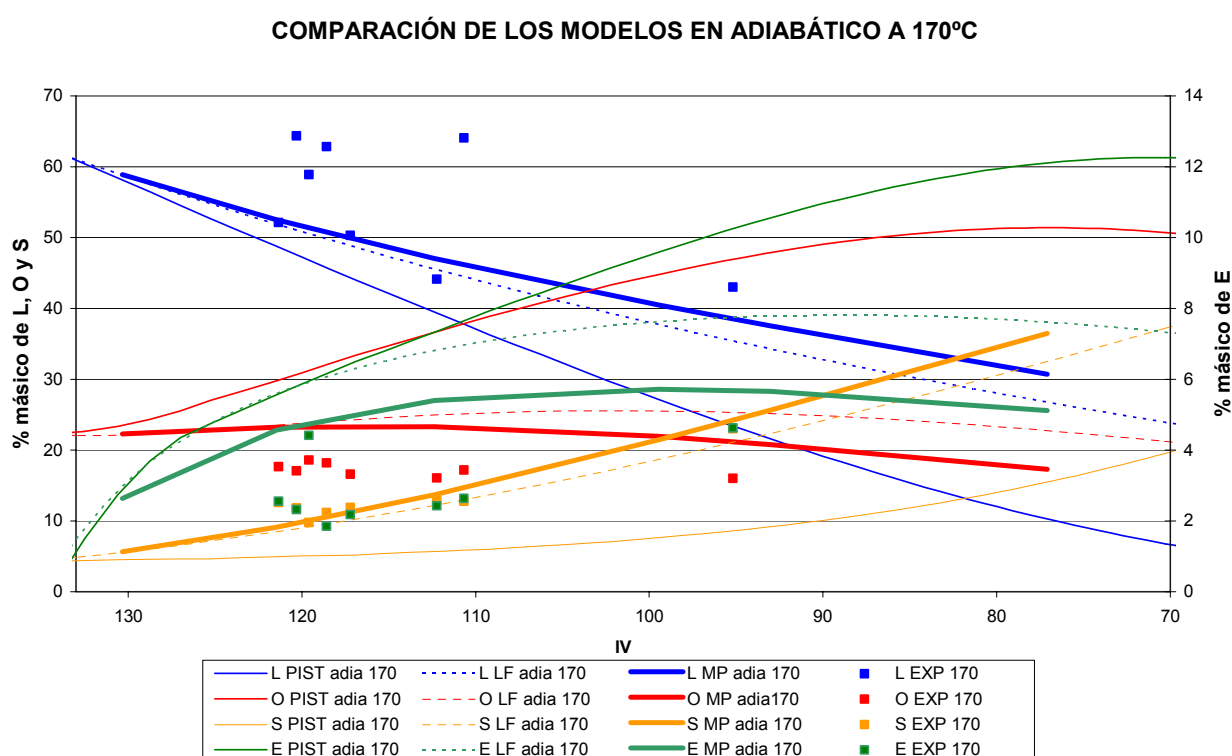


Figura 7.4. Comparación de los reactores en modo adiabático a 170 °C

A 170°C, en adiabático, se puede constatar que los perfiles de las fracciones másicas se ajustan mejor a los puntos experimentales que en isotérmico. Podemos observar que el modelo de lecho fijo da cantidades en ácidos E y S intermedias. El modelo de mezcla perfecta es el modelo que da menos ácido elaidico, pero es también el modelo que da más ácido esteárico ya que no se puede concluir de una forma clara al modelo adecuado.



## COMPARACIÓN DE LOS MODELOS EN ADIABÁTICO A 185°C

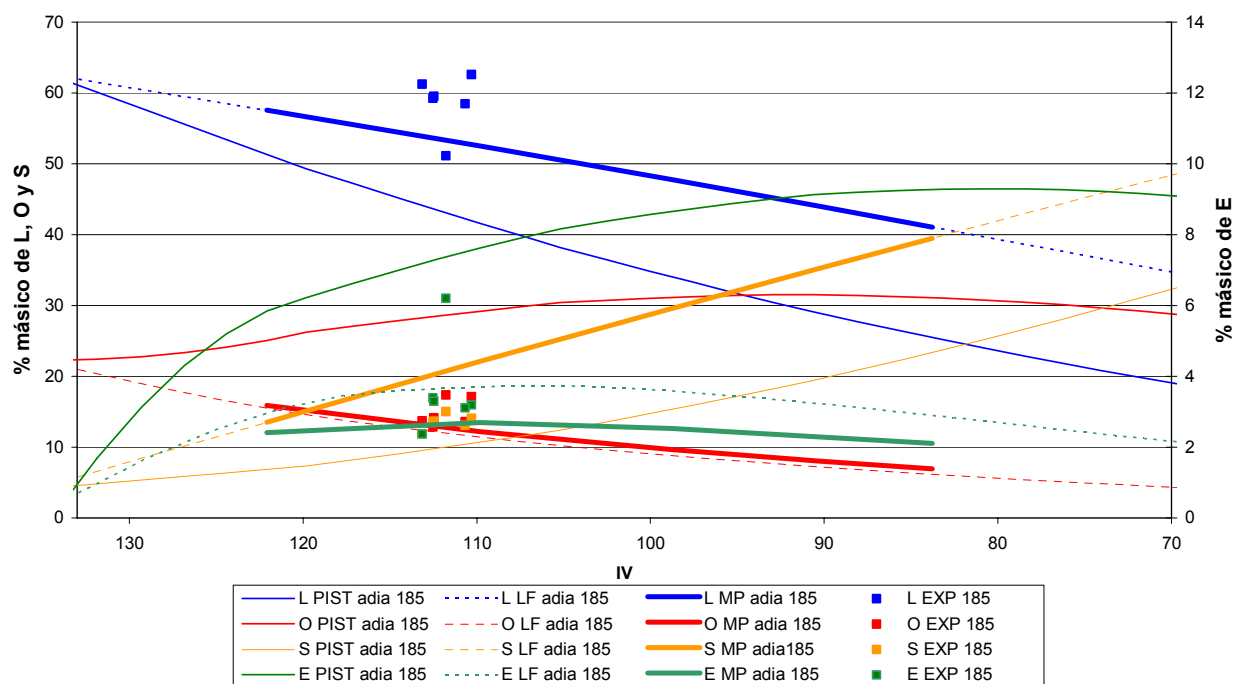


Figura 7.5. Comparación de los reactores en modo adiabático a 185 °C

A 185°C, en adiabático, tenemos las mismas tendencias que para la temperatura 170°C. Pero aquí, podemos constatar que el lecho fijo y la mezcla perfecta llevan a perfiles parecidos. El flujo pistón da menos ácido esteárico pero más ácido eláidico.



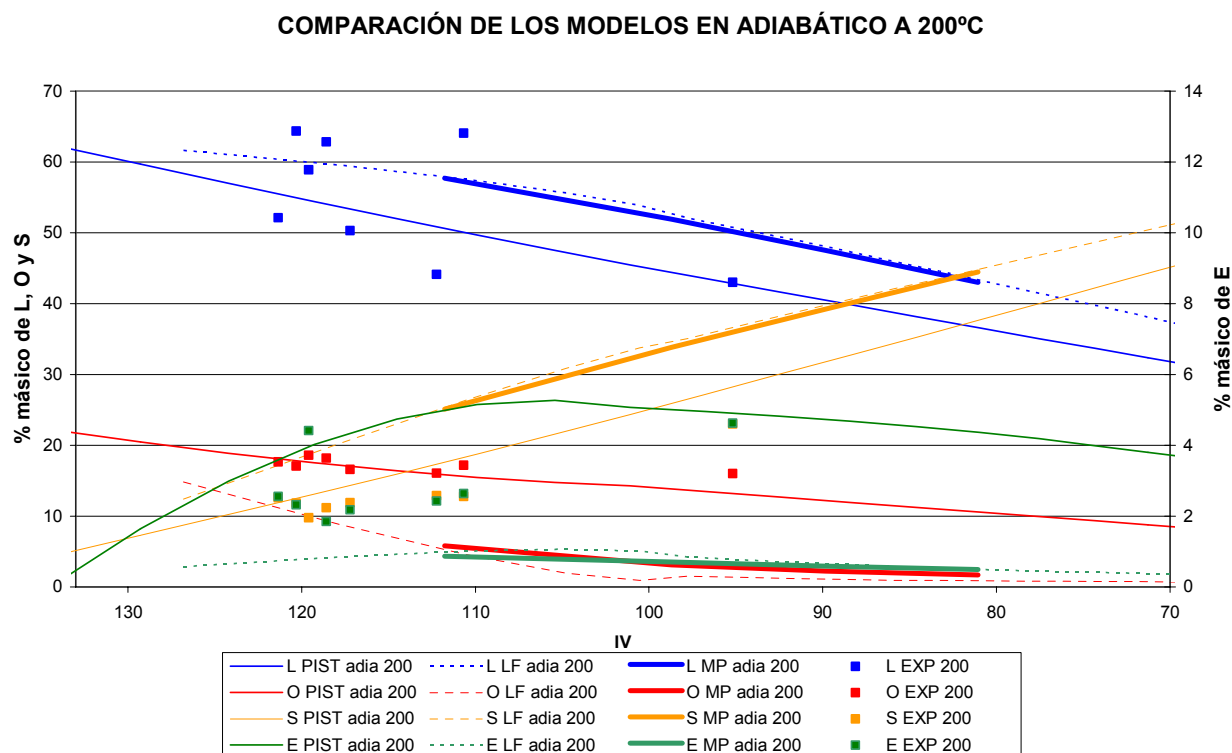


Figura 7.6. Comparación de los reactores en modo adiabático a 200 °C

A 200°C, en adiabático, se aprecia que los perfiles de las fracciones másicas se ajustan mejor a los puntos experimentales que en isotérmico. Los modelos de mezcla perfecta y de lecho fijo dan perfiles parecidos cuando el flujo pistón da menos esteárico y más elaidico.

Estas observaciones en el modo adiabático a las tres temperaturas permiten concluir lo siguiente:

- En modo adiabático, los tres modelos dan perfiles de fracciones másicas diferentes. Parece que la mezcla perfecta da productos más comparables a los del lecho fijo que los productos correspondiendo a modelos de flujo pistón.
- En modo adiabático, para un producto de mismo índice de yodo, la cantidad de ácido esteárico S aumenta con la temperatura de reacción, lo que disminuye la calidad de nuestro producto.
- En modo adiabático, no se puede concluir de una forma clara si el reactor de mezcla perfecta da un producto de mayor calidad ya que si la cantidad de elaidico es inferior, la cantidad de esteárico es superior en comparación con los otros modelos para un producto de mismo índice de yodo.



### 7.3 Resultados cuantitativos de las simulaciones

En el aparato precedente, hemos visto las dificultades para llegar a una conclusión clara cuanto al modelo adecuado. Por lo tanto, podemos observar que las cantidades de ácido esteárico aumentan con la temperatura. Para la temperatura de 170°C que será la más adecuada frente al ácido esteárico, el caso isotérmico da mejores resultados que el caso adiabático. Esto se explica por el hecho que la reacción es exotérmica, y que las constantes de reacción siguen la ley de Arrhenius. El modelo más adecuado será el de flujo pistón.

Para el ácido elaidico, podemos llegar a la conclusión contraria. La cantidad de este ácido disminuye con la temperatura, y el modo apropiado será el modo adiabático. El modelo más adecuado será el de mezcla perfecta.

A continuación, con el fin de conocer la calidad de nuestro producto, en comparación con los datos de literatura que tenemos a nuestra disposición, se hacen la Tabla 7.1 y la Tabla 7.2 que recapitulan las cantidades de ácido esteárico S y elaidico E para el índice de yodo de una margarina y de un shortening respectivamente. La margarina tiene un índice de yodo dentro del rango de 90-110 y el shortening un índice de yodo dentro del rango de 85-90.

MARGARINA BASESTOCK IV 90-110			S final		E final	
			MIN	MAX	MIN	MAX
IV LABORATORIO		T	%		%	
PISTON	ISOTERMICO	170	5,5	8	7,4	10,4
		185	9,6	16,3	7,7	9,6
		200	18,4	29,4	5,5	5,6
	ADIABATICO	170	5,9	10,1	7,7	11
		185	10,7	19,4	7,6	9,1
		200	18,8	32,7	4,7	5,3
LECHOFIJO	ISOTERMICO	170	5,6	10,4	7,4	10,4
		185	9,6	16,6	7,7	9,6
		200	17,9	28,7	5,3	5,6
	ADIABATICO	170	14,6	24	7,2	7,8
		185	29,2	36	3,2	3,6
		200	26,3	40,5	0,6	1,1
MEZCLA PERFECTA	ISOTERMICO	170	7,1	8,9	7,7	8,7
		185	9	19,8	6	8
		200	18,4	31,1	4,3	4,7
	ADIABATICO	170	13,7	25,6	5,4	5,7
		185	22,1	35,1	2,3	2,7
		200	25,1	39,3	0,6	0,9
PROCESO CONVENCIONAL	Sinital 4.2%		6	9	11	30
	Sinital 4.32%		6,12	9,12		

Tabla 7.1. Porcentajes en peso de los ácidos esteárico S y elaidico E para una margarina



SHORTENING BASESTOCK IV 85-90			S final		E final	
			MIN	MAX	MIN	MAX
IV LABORATORIO		T	%		%	
PISTON	ISOTERMICO	170	8,2	9,1	10,5	11
		185	16,9	20,9	9,7	10,2
		200	29,4	33,9	5,6	5,6
	ADIABATICO	170	10,1	13,7	11	11,9
		185	20,9	25,2	9,2	9,3
		200	32,7	37,7	4,4	4,7
LECHOFIJO	ISOTERMICO	170	8,3	9,2	10,5	11
		185	16,8	18,7	9,6	9,9
		200	29,6	34,3	5,5	5,6
	ADIABATICO	170	24	28,3	7,8	7,8
		185	36	44,1	2,5	3,2
		200	40,5	45	0,5	0,6
MEZCLA PERFECTA	ISOTERMICO	170	8,9	14,4	8,7	9,7
		185	19,8	26,3	8	8,2
		200	24,9	37,2	4,6	4,7
	ADIABATICO	170	25,6	35,6	5,1	5,7
		185	35,2	39,5	2,1	2,3
		200	29,3	44,4	0,5	0,6
PROCESO CONVENCIONAL	Sinital 4.2%		11	13	15	20
	Sinital 4.32%		11,12	13,12		

Tabla 7.2. Porcentajes en peso de los ácidos esteárico S y elaidico E para un shortening

Conclusión sobre los resultados:

Para todos los casos, tenemos una cantidad de elaidico muy inferior a las del proceso convencional

Por otro lado, en la mayoría de los casos, el ácido esteárico saturado supera en cantidad el que se obtiene por el proceso convencional.

Los productos que se consideran satisfactorios son los que proceden de una reacción a 170°C en un reactor pistón isotérmico.

En estas conclusiones deben tomar en cuenta que para esta situación, los resultados de la simulación no seguían los puntos experimentales, lo que nos impone reservas en cuanto a la exactitud de los resultados.



## 7.4 Comparación de los elementos de diseño entre los diferentes reactores

### 7.4.1 Longitud del reactor

A una longitud de reactor dada, el avance de la reacción de hidrogenación no es el mismo según el modo de funcionamiento y la temperatura inicial del reactor. Así, se representan estas longitudes en función del índice de yodo para cada temperatura inicial y modo de funcionamiento del lecho fijo.

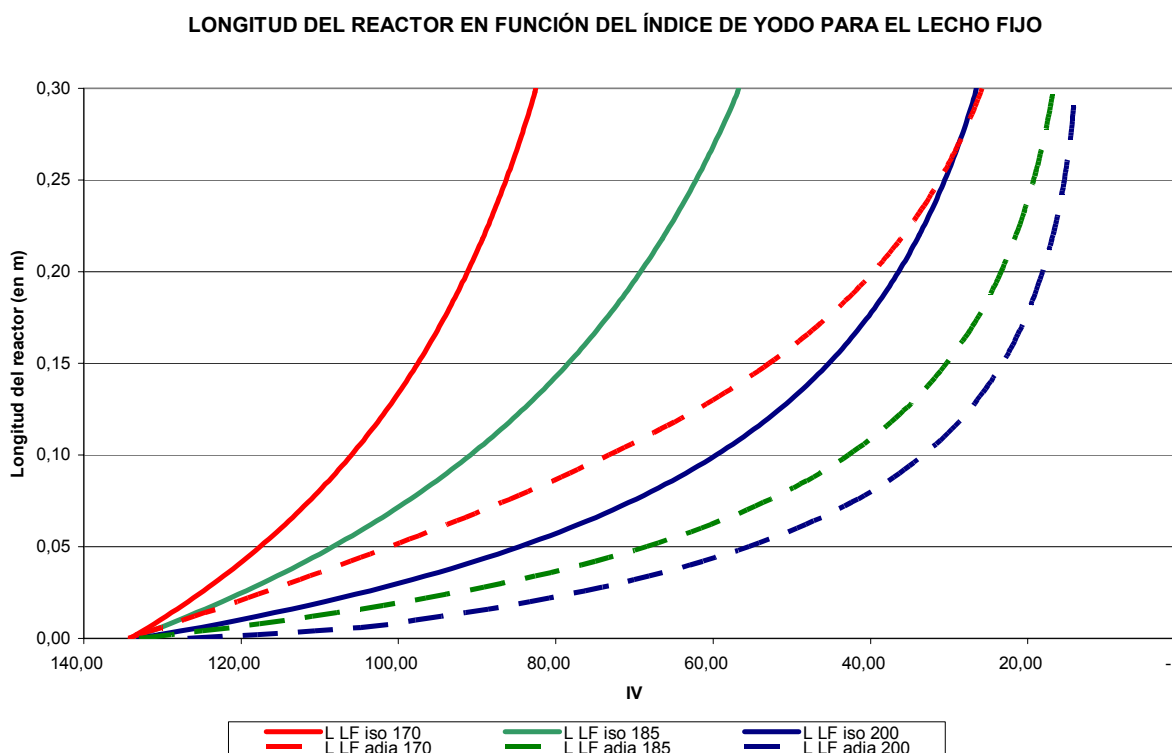


Figura 7.7. Longitud del reactor a 185 °C

Se puede constatar que para una conversión dada, la longitud del reactor disminuye con la temperatura de entrada. El reactor que funciona en modo isotérmico, es más largo que el que funciona en modo adiabático.

A continuación, representamos las mismas variables para el reactor de flujo pistón.





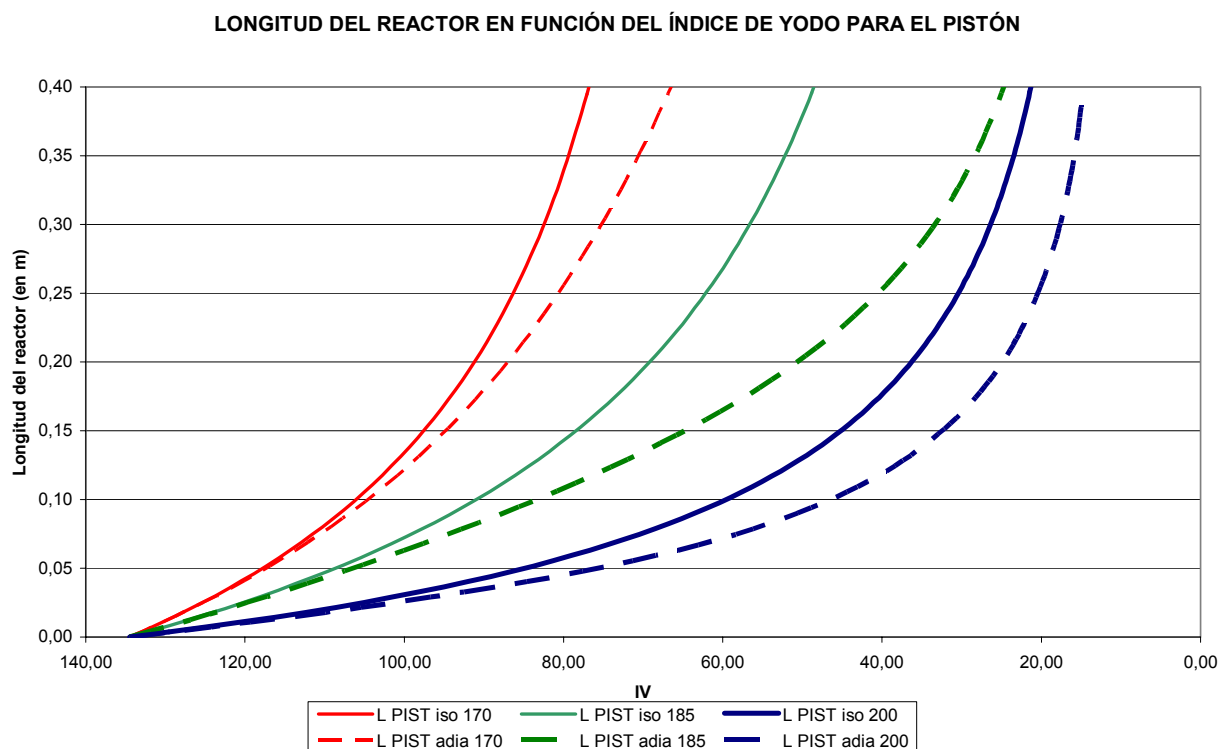


Figura 7.8. Longitud del reactor pistón

Podemos constatar que la longitud será casi igual cual sea el modo de funcionamiento, ya que el reactor adiabático será menos largo que el reactor isotérmico para una conversión dada.

Del mismo modo que en el caso del reactor de lecho fijo, la longitud aumenta cuando la temperatura disminuye.

En comparación con el reactor pistón, el reactor de lecho fijo será mas corto para dar un producto de mismo índice de yodo.



### 7.4.2 Incremento de temperatura dentro del reactor

La diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del reactor y que se constata para el caso adiabático se puede también representar en función del avance de la hidrogenación del aceite de girasol.

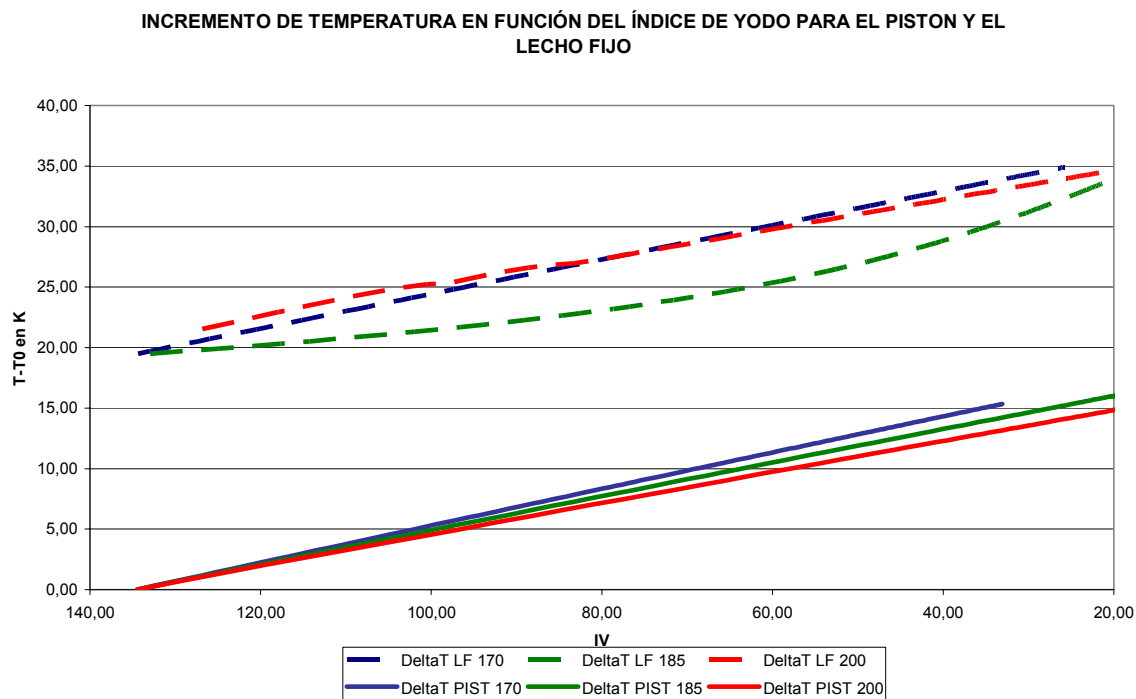


Figura 7.9. Incremento de temperatura dentro de los reactores de flujo pistón y lecho fijo en función de la longitud del reactor

Para el reactor pistón y para un índice de yodo dado, constatamos que la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del reactor aumenta cuando la temperatura de entrada disminuye.

Para el reactor de lecho fijo, podemos observar un salto de temperatura debido a las condiciones de contorno elegidas que son de flujo de energía fijo.

Contrario al caso del reactor pistón, en el reactor de lecho fijo, los valores de las diferencias de temperatura para un índice de yodo no tienen una variación lineal con el aumento de la temperatura de entrada. De este modo, con una temperatura de entrada de 185°C observemos menos cambio de temperatura que para las temperaturas de 170°C y 200°C que dan resultados muy parecidos.



## 8 Presupuesto

En este capítulo, calculamos el presupuesto de un proyecto de simulación de reactor en el marco empresarial

La valoración de las actuaciones propuestas en el proyecto es una tarea imprescindible, en tanto que el presupuesto resultante debería ser analizado para programar las inversiones necesarias, en caso de plantear un negocio de este tipo.

Al tratarse de un proyecto empresarial que se dedicaría precisamente a realizar estudios y proyectos a otras empresas y que pueden ser de índole muy diferente, hace que este cálculo económico no pueda, en general, abordarse con nivel de detalle elevado. Para la valoración de la actuación propuesta se utilizan modelos simplificados de valoración de los componentes necesarios que permite hacer un presupuesto de manera aceptable.

Posteriormente se tratará de determinar el coste de este proyecto si se realizase dentro de una empresa de esta índole, aunque no pueda ser con exactitud.

Para un cálculo económico se destacarán una serie de partidas diferentes:

- Cálculo de la inversión:

Estarán incluidos todos los gastos necesarios hasta la puesta en marcha del proyecto. También se encontrarán los gastos de funcionamiento en los años posteriores de la empresa.

- Cálculo de los ingresos

Se cuantifican los ingresos que generamos.

- Balance económico

A partir de las dos partidas anteriores estudiamos la viabilidad del proyecto.



## 8.1 Cálculo de la inversión

### 8.1.1 Coste de Equipos

Para la puesta en marcha de la empresa, es necesario invertir en material y en licencia de Software. Separamos así en dos tablas: el coste de los elementos físicos (Tabla 8.1) y el coste de los dispositivos de software (Tabla 8.2).

	Unidades	Coste/unidad	Coste
<b>Workstation</b>	1	4.884 €	4.884 €
<b>Ordenadores</b>	2	700 €	1.400 €
<b>Impresora Láser BN</b>	1	340 €	340 €
<b>Impresora Desjekt Color<sup>1</sup></b>	1	120 €	120 €
<b>SAI<sup>2</sup></b>	2	600 €	1.200 €
<b>TOTAL DISPOSITIVOS FÍSICOS</b>			<b>7.944 €</b>

<sup>1</sup>Impresoras, ambas estarán compartidas por toda la oficina

<sup>2</sup>SAI: Batería de corriente al servidor, protección de equipos en caso de fallo de la corriente

Tabla 8.1 Coste de dispositivos físicos

	Duración	Coste Anual	Coste
<b>Licencia de COMSOL multiphysics 3.2<sup>3</sup></b>	1	1.060 €	1.060 €
<b>Licencia de red flotante de COMSOL Script 1.0<sup>3</sup></b>	1	70 €	70 €
<b>Licencia de red flotante de Chemical Engineering Module 3.2<sup>3</sup></b>	1	212 €	212 €
<b>Dominio de Internet<sup>4</sup></b>	1	500 €	500 €
<b>TOTAL DISPOSITIVOS SOFTWARE</b>			<b>1.842 €</b>

<sup>3</sup>Coste de las licencias para nuestro laboratorio. En una industria el precio variaría.

<sup>4</sup>Necesidad de una página WEB para publicitar la empresa

Tabla 8.2 Coste de dispositivos de Software



### 8.1.2 Coste de Constitución de la empresa

En este apartado se considerarán todos aquellos factores que son necesarios para poder instalar e iniciar el trabajo de la empresa.

	Coste Mensual	Duración en meses	Coste
<b>Alquiler de local</b>	650 €	12	7 800 €
<b>Fianza Local</b>	650 €	2	1 300 €
<b>Constitución de la Sociedad (S.L)</b>			3 400 €
<b>Gastos Gestoría</b>	60 €	12	720 €
<b>TOTAL CONSTITUCIÓN EMPRESA</b>			<b>13 220 €</b>

Tabla 8.3 Coste de la constitución de la empresa

### 8.1.3 Coste de Materiales

Aquí se considerarán los materiales que son necesarios para el funcionamiento de la empresa. En este caso, se trata principalmente de preparar lo que sería el funcionamiento de una oficina.

	Unidades	Coste/unidad	Coste
<b>Mobiliario Oficina<sup>5</sup></b>			2.500 €
<b>Maquinaria adicional:</b>			
<b>Calefactor</b>	1	150 €	150 €
<b>Aire acondicionado</b>	1	400 €	400 €
<b>Material fungible<sup>6</sup></b>			2.930 €
<b>TOTAL MATERIALES</b>			<b>5.980 €</b>

<sup>5</sup>Se necesitan 3 mesas de oficina, sillas, recepción, archivadores...

<sup>6</sup>Material fungible que se disecciona en la siguiente tabla.

Tabla 8.4 Coste de materiales de la oficina

	Coste mensual	Coste
<b>Planos</b>	16 €	190 €
<b>Archivadores y encuadernaciones</b>	23 €	280 €
<b>Hojas y sobres</b>	13 €	160 €
<b>Material oficica varios</b>	17 €	200 €
<b>Unidad de cintas copias seguridad (Backup)</b>	25 €	300 €
<b>Aguas y varios para consumir</b>	15 €	180 €
<b>Tintas impresoras<sup>7</sup></b>	135 €	1.620 €
<b>TOTAL MATERIAL FUNGIBLE</b>		<b>2.930 €</b>

<sup>7</sup>Tintas:Color: 3 cartuchos al mes a un precio de 35€ . Blanco y Negro: 1 cartucho cada dos meses a un precio de 60€

Tabla 8.5 Coste de material fungible



### 8.1.4 Coste de Servicios

Se trata de costes que sin ser imputables directamente al proyecto, soportan la infraestructura que permite la realización de este proyecto.

	Duración (meses)	Coste mensual	Coste
<b>Agua</b>	6	40 €	240 €
<b>Energía eléctrica</b>	6	120 €	720 €
<b>Teléfonos fijos y móviles</b>	12	80 €	960 €
<b>Conexión Internet</b>	12	40 €	480 €
<b>Limpieza Mantenimiento</b>	12	120 €	1.440 €
<b>Impuestos locales</b>			400 €
<b>TOTAL SERVICIOS</b>			<b>4.240 €</b>

Tabla 8.6 Coste de los servicios

### 8.1.5 Coste de Personal

En este apartado consideramos el personal que forma la empresa. El salario de cada uno depende de su categoría profesional.

	Salario Anual	Coste
<b>Ingeniero Químico<sup>8</sup></b>	30.000 €	30.000 €
<b>Técnico Informático</b>	17.000 €	17.000 €
<b>Comercial<sup>9</sup></b>	14.000 €	14.000 €
<b>Becario<sup>10</sup></b>	7.500 €	7.500 €
<b>Dietas y Representación<sup>11</sup></b>	2.000 €	2.000 €
<b>TOTAL PERSONAL</b>		<b>70.500 €</b>

<sup>8</sup>Se considera un ingeniero Junior (Titulado superior con menos de 5 años de experiencia)

<sup>9</sup>El sueldo del comercial depende en gran parte de las comisiones que obtiene

<sup>10</sup>El becario está contratado por 5 horas diarias

<sup>11</sup>Es necesario un % de representación para viajes y visitas a clientes y para publicidad

Tabla 8.7 Coste del personal



### 8.1.6 Factores complementarios

De la aplicación de los anidamientos de las partidas comentadas a sus correspondientes precios, resulta la cantidad estrictamente necesaria para la constitución de la empresa. Esta cantidad se ve afectada en unos porcentajes en concepto de imprevistos. Son los factores imprevistos de todo tipo. Hay que recordar que el estudio es a nivel de planificación. Se consideran en esta partida tanto los imprevistos que puedan surgir en la adquisición de equipos o materiales, como las variaciones que puedan producirse durante el proyecto de las mismas respecto de las condiciones supuestas. El porcentaje de incremento se estima en el 10%

SUBTOTAL	103.730 €
Imprevistos	10.370 €
<b>TOTAL INVERSIÓN</b>	<b>114.100 €</b>

Tabla 8.8 Cálculo de los gastos imprevistos y de la inversión total

Con todo ello el coste total de nuestra inversión es de 114.100 €

### 8.1.7 Evolución de los gastos

A continuación se muestra la evolución de gastos sufrida desde el inicio de la empresa (año 0) hasta un horizonte de 6 años.

Para realizar el estudio se han tenido en cuenta varias premisas:

- Los precios de compra de materiales, costes de servicio y Coste de Personal incrementen con un IPC, que en este caso se ha considerado de un 3% cada año.
- Como se puede ver la inversión inicial de Equipos (Informáticos) tiene un periodo de amortización distinto dependiendo de los elementos que estén involucrados:
  - o los 2 ordenadores y la impresora Desjeckt tienen una vida útil de 3 años.
  - o la WS, la impresora láser y las baterías SAI tienen una vida útil de 6 años
  - o A todos ellos se las ha considerado un valor residual del 20% una vez han de ser sustituidos
- A partir del Año 4, ya que el volumen de negocio se ha incrementado considerablemente, se aumenta la plantilla de trabajadores con un nuevo becario, 5 h diarias, con lo que ese año será necesaria la adquisición de un ordenador extra.



- En cuanto a los gastos de constitución de la empresa únicamente será necesario considerar el material fungible, ya que se trata de mobiliario, y equipos de frío y aire que necesitarán renovación.

	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6
<b>Coste de Equipos</b>							
Equipos	7.944 €	0 €	0 €	1.357 €	788 €	0 €	8.016 €
Software	1.842 €	1.897 €	1.954 €	2.013 €	2.073 €	2.135 €	2.199 €
<b>Coste de Constitución</b>							
Constitución	13.220 €	8.776 €	9.039 €	9.310 €	9.589 €	9.877 €	10.173 €
Material	5.980 €	2.997 €	3.087 €	3.180 €	3.275 €	3.373 €	3.475 €
<b>Coste Servicios</b>	4.240 €	4.367 €	4.498 €	4.633 €	4.772 €	4.915 €	5.063 €
<b>Coste Personal</b>	72.500 €	74.675 €	76.915 €	79.223 €	90.040 €	92.742 €	95.524 €
<b>TOTAL</b>	105.726 €	92.712 €	95.494 €	99.716 €	110.538 €	113.043 €	124.450 €
<b>TOTAL+IMPREVISTOS</b>	<b>116.299 €</b>	<b>101.984 €</b>	<b>105.043 €</b>	<b>109.687 €</b>	<b>121.592 €</b>	<b>124.347 €</b>	<b>136.895 €</b>

Tabla 8.9 Evolución de los gastos en un periodo de 6 años

## 8.2 Ingresos generados

A continuación se ven los ingresos generados por nuestro sistema. Se considera que se empieza con un volumen de negocio que corresponde a 2 simulaciones al mes. Estas se aumentarán en dos simulaciones más cada año. El precio de la simulación es totalmente estimativo, ya que esta dependerá mucho del tipo de simulación de la que se trate.

	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6
<b>Simulaciones por año</b>		24	26	28	30	32	34
Precio medio de la simulación	7.500 €	7.725 €	7.957 €	8.195 €	8.441 €	8.695 €	8.955 €
<b>INGRESOS</b>	<b>0 €</b>	<b>185.400 €</b>	<b>206.876 €</b>	<b>229.473 €</b>	<b>253.239 €</b>	<b>278.226 €</b>	<b>304.483 €</b>

Tabla 8.10 . Ingresos generados en un periodo de 6 años

Se considera que al inicio del negocio no se disponen de ningún tipo de ingresos económicos, con lo que toda la inversión inicial será financiada.





### Fuentes de financiación

La fuente de financiación que elegimos será de tipo crédito bancario cuyo total será basado sobre la inversión inicial.

Inversión inicial	116.299 €
Anualidades	6
Interés	8,00%
Cuota anual <sup>1</sup>	25.157 €

<sup>1</sup>Cuota anual=(1.08<sup>6</sup>\*Inversión inicial)/(1.08<sup>5</sup>+1.08<sup>4</sup>+1.08<sup>3</sup>+1.08<sup>2</sup>+1.08+1)

Tabla 8.11 Características y cálculo de la cuota anual del crédito bancario

Año	Intereses	Retorno capital	Cuota anual	Deuda cancelada	Deuda pendiente
0					116.299 €
1	9.304 €	15.853 €	25.157 €	15.853 €	100.445 €
2	8.036 €	17.122 €	25.157 €	32.975 €	83.324 €
3	6.666 €	18.491 €	25.157 €	51.466 €	64.832 €
4	5.187 €	19.971 €	25.157 €	71.437 €	44.862 €
5	3.589 €	21.568 €	25.157 €	93.005 €	23.294 €
6	1.863 €	23.294 €	25.157 €	116.299 €	0 €

Tabla 8.12 Financiación de la empresa

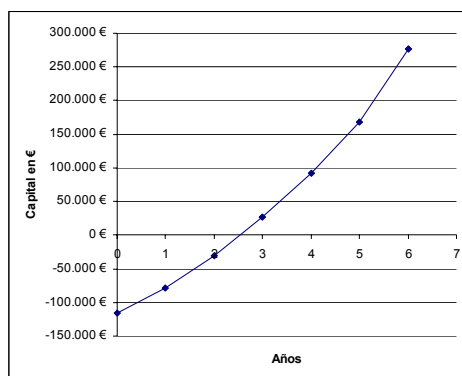
Esto representa un total de 36.644€ de interés, lo que muestra que el total a pagar al banco en 6 años será **150.943€**.



### 8.3 Balance económico

Año	0	1	2	3	4	5	6
Ingresos (+)	0 €	185.400 €	206.876 €	229.473 €	253.239 €	278.226 €	304.483 €
Coste Producción (-)	116.299 €	101.984 €	105.043 €	109.687 €	121.592 €	124.347 €	136.895 €
<b>Unidad marginal</b>	<b>-116.299 €</b>	<b>83.416 €</b>	<b>101.832 €</b>	<b>119.786 €</b>	<b>131.647 €</b>	<b>153.879 €</b>	<b>167.588 €</b>
Coste financiero (-)	0 €	9.304 €	8.036 €	6.666 €	5.187 €	3.589 €	1.863 €
<b>Utilidad bruta</b>	<b>-116.299 €</b>	<b>74.113 €</b>	<b>93.797 €</b>	<b>113.120 €</b>	<b>126.461 €</b>	<b>150.290 €</b>	<b>165.725 €</b>
Impuestos sociedades (35%) (-)	0 €	25.939 €	32.829 €	39.592 €	44.261 €	52.601 €	58.004 €
Reparto beneficios (10%) (-)	0 €	4.817 €	6.097 €	7.353 €	8.220 €	9.769 €	10.772 €
<b>Utilidad neta</b>	<b>-116.299 €</b>	<b>43.356 €</b>	<b>54.871 €</b>	<b>66.175 €</b>	<b>73.980 €</b>	<b>87.919 €</b>	<b>96.949 €</b>
Despreciación y amortización (+)	0 €	11.630 €	11.630 €	11.630 €	11.630 €	11.630 €	11.630 €
Pago a principal (-)	0 €	15.853 €	17.122 €	18.491 €	19.971 €	21.568 €	23.294 €
<b>Flujo neto efectivo</b>	<b>-116.299 €</b>	<b>37.864 €</b>	<b>48.010 €</b>	<b>57.834 €</b>	<b>64.041 €</b>	<b>76.256 €</b>	<b>108.579 €</b>
FNE actualizado	-116.299 €	37.864 €	48.010 €	57.834 €	64.041 €	76.256 €	108.579 €
FNE actualizado acumulado	-116.299 €	-78.434 €	-30.425 €	27.410 €	91.451 €	167.706 €	276.285 €

Tabla 8.13. Balance económico



VAN : 276.285 €

PB: 2.6 años

Figura 8.1. Representación de las características del balance económico

El VAN positivo nos indica que la inversión en el proyecto produce beneficios superiores a los que podrían obtenerse invirtiendo la misma cantidad a la tasa de referencia. Su valor absoluto positivo es un incremento patrimonial actualizado que experimenta la empresa por acometer el proyecto, con lo que cuanto más alto sea, mejor será el proyecto que se pretende realizar.

El Periodo de retorno (PB), que aquí es inferior a 3 años, calcula el plazo en el cual los flujos netos de efectivo actualizados a la tasa prefijada igualarán al valor de las inversiones actualizadas a esa misma fecha. Da una idea de la velocidad a la que el proyecto “recupera” para la empresa la liquidez que ha inmovilizado al acometerle.



## 8.4 Cálculo estimativo del coste de este proyecto

En nuestro caso todos los gastos han sido necesarios durante un periodo de seis meses.

Los gastos son divididos por el periodo exacto en el que se han utilizado. Es decir por ejemplo que la WS se considera que su periodo de uso total se estima en seis años, utilizamos seis meses. Además es compartida por tres personas durante el tiempo que se utiliza en este proyecto.

Con las licencias de COMSOL MULTIPHYSICS ocurre algo similar, ya que éstas son de un año válidas para tres usuarios.

Igualmente se ha seguido el mismo procedimiento para los gastos del local, y servicios que se dividen en el periodo estimado para este proyecto, y entre las 5 personas que forman parte del despacho y que hacen uso de estos servicios.

Igual se ha hecho con las impresoras y el material, tanto mobiliario como fungible, que es compartido en la totalidad del despacho.

En cuanto a las horas de trabajo, las realizadas por el proyectista se consideran que se encuentran en los epígrafes más económicos del sueldo. Por otro lado también se consideran la labor realizada por el tutor y algún agente externo cualificado (informático) que ha colaborado, y que se sitúan en la parte alta.

	<b>Coste</b>
<b>Workstation</b>	204 €
<b>Ordenador</b>	117 €
<b>Impresoras</b>	16 €
<b>Licencias COMSOL</b>	224 €
<b>Local</b>	780 €
<b>Material Oficina</b>	596 €
<b>Servicios</b>	424 €
<b>Trabajo proyectista</b>	7.000 €
<b>Trabajo Tutor y personal cualificado</b>	700 €
<b>TOTAL COSTE PROYECTO</b>	<b>10.060 €</b>

Tabla 8.14 Cálculo del coste del proyecto

Como se puede constatar, en comparación a lo que sería un proyecto con experimentación real, el coste del proyecto es muy inferior.



## 9 Impacte sobre el medio ambiente

### 9.1 Introducción

En esta parte, no tiene mucho sentido valorar el impacte sobre el medio ambiente de nuestro proyecto, ya que es un trabajo de oficina, y que se podría considerar que el medio ambiente no está afectado. Así, vamos a considerar el paso adelante de una simulación, es decir su planteamiento industrial. No tenemos en la presente memoria los elementos que están citados como herramientas, pero consideramos que lo tenemos.

A la hora de valorar el impacte sobre el medio ambiente, hay que identificar, analizar y evaluar las características del proyecto en una perspectiva de medio ambiente.[23].

### 9.2 Características ambientales del proyecto

Cuando se identifican las características ambientales del proyecto, hay que analizar los elementos que pueden reaccionar con el medio.

Las herramientas que sirven para realizar el inventario de las emisiones son un diagrama de proceso, los balances de materia y de energía. A continuación, presentamos un inventario de las emisiones que existen para un proceso de hidrogenación de aceite de girasol en medio supercrítico.

- Emisiones atmosféricas: El proceso de hidrogenación de aceite de girasol en condiciones supercríticas evita emisiones de contaminantes. Las emisiones de gases que podremos observar serán debidas a fugas. Así, podemos considerar que tendremos emisiones de hidrogeno i propano.
- Aguas residuales: El proceso de hidrogenación en sí no consume agua, puesto que el agua consumida interviene en los equipos de refrigeración y de limpieza de la planta y de los equipos.
- Generación de residuos: En el proceso, tendremos reciclajes de las corrientes utilizados, por lo que la generación de residuos será mínima. Los posibles residuos generados vendrán directamente o indirectamente por la planta y podrían ser envases, residuos generados por el mantenimiento de los equipos de la planta,...
- Puntos de ruido: El proceso no genera mucho ruido. Este será debido a los compresores, las bombas y los motores. Podemos asegurarnos que no superará 65 dB.



### 9.3 Valoración de impactos

Los impactos sobre el medio ambiente pueden existir al momento de la construcción y puesta en marcha de la planta y también durante su funcionamiento. Hacemos esta división porque las dos fases son muy diferentes desde el punto de vista ambiental.

Respecto a la salud de los ciudadanos, el efecto será positivo si comparamos este proceso al proceso de hidrogenación convencional, por la composición del producto en ácidos grasos. Los efectos sociales también serán positivos. A continuación, en la Tabla 9.1, están presentados y cuantificados los impactos sobre el medio ambiente.

Nivel de contaminantes atmosféricos	Nulo
Generación de residuos sólidos	Mínimo (-)
Impacte por abocamiento de líquidos	Mínimo (-)
Efectos sobre la salud por emisión de contaminantes	Nulo
Efectos sobre la vegetación por ubicación de la planta	Nulo
Efectos sobre la vegetación por emisión de contaminantes	Nulo
Efectos sobre la fauna por la ubicación de la planta	Nulo
Efectos sobre la fauna por emisión de contaminantes	Nulo
Impacte por emisión de gases de efecto invernadero (CO <sub>2</sub> )	Nulo
Alteración del paisaje	Mínimo (-)
Contaminación de recursos hidráulicos	Mínimo (-)
Uso de recursos hidráulicos	Mínimo (+)
Ruido	Mínimo (-)
Olores	Mínimo (-)
Tráfico generado	Mínimo (-)

Tabla 9.1 Impactos ambientales de una planta de hidrogenación de aceite de girasol

Podemos concluir que el proceso correspondiente a este proyecto tiene impactos sobre el medio ambiente mucho más inferiores que los que podrían existir para una planta de hidrogenación convencional.





## Conclusiones

Utilizando el software COMSOL MULTIPHYSICS, hemos simulado diferentes tipos de reactores a diferentes modos de operación

Para todos los casos, tenemos una cantidad de elaidico muy inferior a las del proceso convencional

Por otro lado, en la mayoría de los casos, el ácido esteárico saturado supera en cantidad el que se obtiene por el proceso convencional.

Los productos que se consideran satisfactorios son los que proceden de una reacción a 170°C en un reactor pistón isotérmico.

Estas conclusiones deben tomar en cuenta que para esta situación, los resultados de la simulación no seguían los puntos experimentales, lo que nos impone reservas en cuanto a la exactitud de los resultados.

Por lo tanto, este estudio puede ser completado con un otro tipo de solvente y de catalizador para estudiar el efecto que tendrían ellos sobre la calidad de la margarina. También, se podría modelizar un reactor con transferencia de calor con el exterior mediante una camisa de refrigeración.

Este proyecto nos permitió ahorrar mucho trabajo experimental ya que la simulación permite predecir los resultados de una manera fiable, económica, limpia y rápida.







## Agradecimientos

Mi agradecimiento al director de este proyecto Francesc Recasens por su acogida y su ayuda. También deseo agradecer a Eliana Ramirez que me hizo comprender tantas cosas y a María Angels Larrayoz. Muchas gracias a Martí, Mireia y Carlos por la ayuda día a día.

Gracias a mis padres por todo lo que hacen por mí.





## 10 Bibliografía

### 10.1 Referencias bibliográficas

- [1] REAL DECRETO 1011/1981, *Reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de grasas comestibles (animales, vegetales y anhidras), margarinas, minarinas y preparados grasos*. 10 Abril de 1981.
- [2] MONTES FERNÁNDEZ, D. *Planta para la fabricación de la margarina*. Valladolid. 2004.
- [3] <http://www.i-dietetique.com>.
- [4] Andrews University Nutrition Department, *General Conference Nutrition Council*. 2002
- [5] <http://www.webexhibits.org>.
- [6] AJZENBERG N. *Información Tecnológica: Introducción a la hidrogenación de aceite y su implementación en un proceso supercrítico: caso del aceite de girasol*. Grasas y Aceites . Vol. 53. Fasc. 2 , 2002, p.229-238.
- [7] RAMÍREZ RANGEL E. *Contribution to the Study of Heterogeneous Catalytic Reactions in SCFs: Hydrogenation of Sunflower Oil in Pd Catalysts at Single-Phase Conditions*. Department of Chemical Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya. December 2005.
- [8] Organización Mundial de la Salud. *Grasas y aceites en la nutrición humana*. Consulta FAO/OMS de expertos. (Estudio FAO Alimentación y Nutrición - 57) Roma, 1997.
- [9] Jerry W. King\*, Russell I. Holliday, Gary R. List, and Janet M. Snyder. *Hydrogenation of vegetable Oils Using Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen* Food Quality and Safety Research Unit, NCAUR, ARS, USDA, Peoria, Illinois 61604 Paper no. J9724 in IAOC.S 78, 107-I 13 (February 2001).
- [10] BRUNNER G. *Gas Extraction*. Topics in Physical Chemistry vol 4. Steinkopff Darmstadt Springer New York. 1994.
- [11] Jaeger, H. M. and Nagel, S. R. "Physics of Granular States." Science 255, 1524, 1992.
- [12] Rogers, D.W et al *Physic Chemistry*, 79 (6), 574, 1975.



- [13] Rogers, D.W et al *Chemical Soc Faraday Trans.* 1,74,46, 1977.
- [14] Ricardo J.Grau, Alberto E.Cassano, and Miguel A.Baltaínas. *Industrial and engineering chemistry process design and development*, 25, p.722, 1986.
- [15] Engelhard Corporation, *Fats and Oils Manual*, Engelhard Corporation, Iselin, NJ (1992).
- [16] FROMENT, BISCHOFF. *Chemical Reactor Analysis and Design* second edition 1979.
- [17] Villermaud J. *Génie de la réaction chimique Conception et fonctionnement des réacteurs* 1993.
- [18] Abaroudi K. Trabelsi F, Recasens F et al *Mass Transport Enhancement in Modified Supercritical Fluid*. Department of Chemical Engineering, ETEIB, Barcelona. *Industrial & engineering Chemistry Research*, Vol.38, N°9, pp.3505-3518.
- [19] COMSOL. *FEMLAB 3 Chemical Engineering Module., Model Library, User guide*.
- [20] Yaws, C. *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill.

## 10.2 Bibliografía complementaria

- [21] Proyecto interno de Mónica Fernández Gorza sobre la hidrogenación supercrítica de aceite de girasol. 2005
- [22] G. de la Vega PFC *Aplicaciones del Software comercial FEMLAB a reactores químicos* 2004.
- [23] J. Sans Solí y S. Camps Hernán Perez. *Hidrogenació d'oli en condicions supercrítiques: estudi cinètic i disseny de la planta industrial*. Abril 2004.



## ANEXO A: COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA Y DETERMINACIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS

Este Anexo A tiene como propósito de describir los componentes de la mezcla así que de cuantificar sus propiedades físico químicas que permiten realizar el estudio de la reacción de hidrogenación del aceite de girasol. Así, en un primer tiempo, estudiamos la composición de la mezcla, calculando las propiedades de cada componente y en una segunda fase, determinamos las propiedades necesarias para este proyecto.

### A.1. COMPONENTES DEL ACEITE

La mezcla entrando en el reactor está compuesta de 95% molar en propano, 1% molar en hidrogeno y 4% molar en aceite de girasol. El aceite de girasol es una mezcla de triglicéridos. Un triglicérido es una combinación de una molécula de glicerol y de tres ácidos grasos (Figura A.1.).

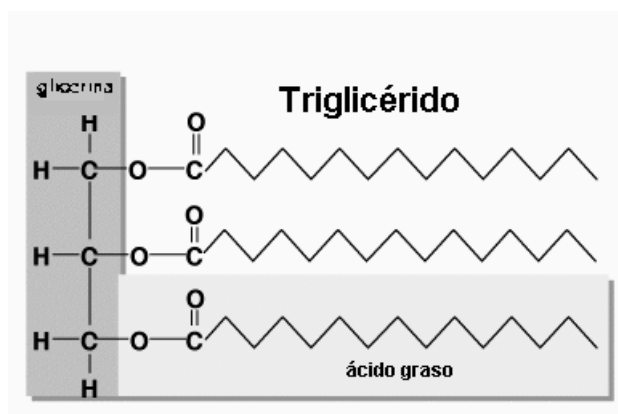


Figura A.1. Composición de un triglicérido

Los principales ácidos grasos que componen los triglicéridos del aceite de girasol así que sus formulas químicas y sus pesos moleculares están presentados en la tabla A.1.



Nombre del ácido graso		Fórmula empírica	Peso molecular en kg/mol
Linolénico	Ln	$C_{18}H_{30}O_2$	278,43
Linoleico	L	$C_{18}H_{32}O_2$	278,43
Oleico (cis)	O	$C_{18}H_{34}O_2$	282,46
Elaidico (trans)	E	$C_{18}H_{34}O_2$	282,46
Esteárico	S	$C_{18}H_{36}O_2$	284,48
Palmítico	Pal	$C_{16}H_{32}O_2$	256,42
"X"	X	$C_{18}H_{34}O_2$	282,46

Tabla. A.1 Ácidos grasos componiendo el aceite de girasol

Podemos calcular los pesos moleculares de los triglicéridos puros:

Nombre del triglicérido		Fórmula empírica	Peso molecular en kg/mol
Linolénico	LnLnLn	$C_{57}H_{92}O_6$	873,34
Linoleico	LLL	$C_{57}H_{98}O_6$	879,39
Oleico (cis)	OOO	$C_{57}H_{104}O_6$	885,43
Elaidico (trans)	EEE	$C_{57}H_{104}O_6$	885,43
Esteárico	SSS	$C_{57}H_{110}O_6$	891,48
Palmítico	PalPalPal	$C_{51}H_{98}O_6$	807,32
"X"	XXX	$C_{57}H_{104}O_6$	885,43

Tabla. A.2 Pesos moleculares de los triglicéridos puros del aceite de girasol

En realidad, los triglicéridos no son puros, es decir que no están de la forma LLL o OOO sino que cada molécula de triglicéridos son de la forma LOL, LSO, LEE. Además, cuando se hacen los análisis para cuantificar las fracciones másicas de cada elemento dentro de la mezcla, se rompe las moléculas y se obtiene una mezcla de Metilesteres asociados a los ácidos grasos que constituyen los triglicéridos, por lo que tenemos que conocer los pesos moleculares de los metilesteres.



Nombre del metilester		Fórmula empírica	Peso molecular en kg/mol
Linolénico	Ln	$C_{19}H_{32}O_2$	292,46
Linoleico	L	$C_{19}H_{34}O_2$	294,47
Oleico (cis)	O	$C_{19}H_{36}O_2$	296,49
Elaidico (trans)	E	$C_{19}H_{36}O_2$	296,49
Esteárico	S	$C_{19}H_{38}O_2$	298,50
Palmítico	Pal	$C_{17}H_{34}O_2$	270,45
"X"	X	$C_{19}H_{36}O_2$	296,49

Tabla. A.3 Pesos moleculares de los metilesters correspondiendo a los ácidos grasos del aceite de girasol

## A.2. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DE LA MEZCLA

Las propiedades de la mezcla son determinadas considerando que los triglicéridos formando parte del aceite de girasol son puros. Una tabla realizada por Alfredo Gonzalo determinar la densidad de la mezcla.

### A.2.1. Determinación de las propiedades de los componentes puros

Disponemos de las características al punto crítico de cada componente interviniendo en la reacción de hidrogenación. Estas características están presentadas a continuación, en la tabla A.4:

Component	Propane	H <sub>2</sub>	Linoleate C18:2	Oleate C18:1 (cis)	Elaidate C18:1(trans)	Stearate C18:0
$m_w$ [kg/mol]	0.04400	0.00200	0.87939	0.88543	0.88543	0.89148
$T_c$ [K]	370.15	32.98	883.8	867.2	900.7	901
$P_c$ [Pa]	4.26E+06	1.29E+06	5.07E+05	4.82E+05	4.64E+05	4.58E+05
$\phi$	0.152	-0.218	1.732	1.734	1.734	1.732

Tabla A.4 Características críticas del solvente, del hidrogeno y de los trigliceridos que intervienen en la reacción de hidrogenación

Para describir cada componente en las condiciones de presión (200 bar) y de temperatura (entre 443K y 483 K) de la reacción de hidrogenación, utilizamos la ecuación de Peng-Robinson :



$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(v-b)}$$

Con

$$b = 0.07780 \frac{RT_C}{P_C} \quad a(T) = a(T_C) \cdot \alpha(T_R, \omega)$$

$$a(T_C) = 0.45724 \cdot \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad \alpha = [1 + \beta \cdot (1 - T_R^{0.5})]^2$$

$$\beta = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

Recordamos que  $T_r$  y  $P_r$  son la temperatura reducida y la presión reducida respectivamente:

$$T_r = \frac{T}{T_C} \text{ y } P_r = \frac{P}{P_C}$$

Así, disponemos de los parámetros siguientes:

Component	Propane	H <sub>2</sub>	Linoleate C18:2	Oleate C18:1 (cis)	Elaidate C18:1(trans)	Stearate C18:0
$T_r$	1.19722	13.43693	0.50141	0.51101	0.49201	0.49184
$P_r$	4.69963	15.45690	39.44773	41.49378	43.10345	43.66812
$a$	1.01766	0.02657	48.69828	49.31796	55.26573	56.02704
$b$	0.00006	0.00002	0.00113	0.00116	0.00126	0.00127
$\alpha$	0.88968	0.86818	2.73145	2.68296	2.78222	2.78188
$A$	1.33382	0.03398	195.95942	194.92958	226.51969	229.61224
$B$	0.30540	0.08950	6.12075	6.31729	6.81587	6.90746

Tabla A.5. Determinación de los coeficientes que intervienen en la ecuación de Peng Robinson con  $P=200$  bar y  $T=170^\circ\text{C}$





### A.2.2. Determinación del coeficiente de compresibilidad de la mezcla

Se requieren las leyes de mezcla siguientes:

Se definen coeficientes de interacción binaria  $k_{ij}$  para esta mezcla. En nuestro caso, suponemos que son todos nulos excepto para la interacción entre el propano y el hidrogeno a cuales asignamos un valor de 0.01. Así, si seguimos con la numeración existente de los componentes que va del número 1 (para el propano) al número 6 (para el estárico), tenemos:

$$k_{12} = k_{21} = 0.01$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i$$

$a_m$	1.21998
$b_m$	0.34948

Tabla A.6. Valores de los coeficientes de mezcla

El coeficiente de compresibilidad es la solución de la ecuación siguiente:

$$a \cdot Z^3 + b \cdot Z^2 + c \cdot Z + d = 0$$

Donde a,b,c y d son los coeficientes del polinomio que tienen los valores siguientes:

$$a = 1$$

$$b = -(1 - b_m)$$

$$c = a_m - 3 \cdot b_m^2 - 2 \cdot b_m$$

$$d = -(a_m \cdot b_m - b_m^2 - b_m^3)$$



<b>a</b>	1.00000
<b>b</b>	-0.65052
<b>c</b>	0.15463
<b>d</b>	-0.26154

---

Tabla A.7. Valores de los coeficientes del polinomio para el coeficiente de compresibilidad

Lo que da un valor para el coeficiente de compresibilidad de la mezcla para  $T=170^{\circ}\text{C}$  y para la composición inicial de aceite de girasol que estudiamos:

$$\mathbf{Z=0.833}$$

### **A.2.3. Determinación de la densidad de la mezcla**

A la hora de definir la densidad de la mezcla, se utiliza la ecuación de estado siguiente:

$$\rho = \frac{PM}{Z \times R \times T}$$

Donde

$\rho$  densidad de la mezcla en  $\text{kg/m}^3$

P presión dentro del reactor en Pa

M peso molecular de la mezcla en  $\text{kg/mol}$

R constante de los gases en  $\text{J}/(\text{mol.K})$

T es la temperatura dentro del reactor en K

Z es el coeficiente de compresibilidad de la mezcla sin unidad

con

$$M = \sum_i x_{wi} M_i$$

$x_{wi}$  fracción másica del metilester

$M_i$  peso molecular del triglicérido puro



#### A.2.4. Determinación de la viscosidad y de la capacidad calorífica de la mezcla

Para calcular la viscosidad, suponemos que la mezcla está constituida solamente de propano.

Utilizamos el método de Lucas:

$$\mu = \mu_{lp} \left( 1 + \left( \frac{a \cdot P_r^e}{b \cdot P_r^f} \right) + \frac{1}{1 + c \cdot P_r^d} \right)$$

Cálculo de la viscosidad a baja presión  $\mu_{lp}$ :

$$\mu_{lp} = [0.807 \cdot T_r^{0.618} - 0.357 \exp(-0.449 \cdot T_r) + 0.340 \exp(-4.058 T_r) + 0.018] / 39202.8$$

Cálculo de la viscosidad a alta presión:

$$a = \frac{a_1}{T_r} \exp(a_2 T_r^\gamma) \quad b = a(b_1 T_r - b_2) \quad c = \frac{c_1}{T_r} \exp(c_2 T_r^\delta) \quad d = \frac{d_1}{T_r} \exp(d_2 T_r^\varepsilon)$$

$$e = 1.3088 \quad f = f_1 \exp(f_2 T_r^\xi)$$

$$\text{con } a_1 = 1.245 \times 10^{-3} \quad a_2 = 5.1726 \quad \gamma = -0.3286$$

$$b_1 = 1.6553 \quad b_2 = 1.2723$$

$$c_1 = 0.4489 \quad c_2 = 3.0578 \quad \delta = -37.7332$$

$$d_1 = 1.7368 \quad d_2 = 2.2310 \quad \varepsilon = -7.6351$$

$$f_1 = 0.9425 \quad f_2 = -0.1853 \quad \xi = 0.4489$$



Calculamos la capacidad calorífica suponiendo que toda la mezcla es propano y además este se considera en estado líquido, ya que es el estado que más se asemeja al estado del gas supercrítico (altas presiones 200bar).

$$C_{pm} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \text{ J/(mol.K)}$$

Con

Coefficiente	A	B	C	D
Unidad	J/(mol.K)	J/(mol.K <sup>2</sup> )	J/(mol.K <sup>3</sup> )	J/(mol.K <sup>4</sup> )
Valor del coeficiente	59,642	3,28E-01	-1,54E-03	3,65E-06

Tabla A.8 Determinación de la capacidad calorífica de la mezcla [20]

Pondremos directamente el valor de los coeficientes en el marco de las expresiones del software COMSOL MULTIPHYSICS 3.2. que calculará en cada subespacio del mallado el valor de la capacidad calorífica que corresponderá a la temperatura de este subespacio.

